

Alternative CO₂-Absorber auf der Basis ausgewählter Amidine

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

vorgelegt von

Raphael Jonker

geboren in Meppen

Fakultät für Chemie

Lehrstuhl für Technische Chemie II

Universität Duisburg-Essen

2017

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von November 2011 bis November 2017 an der FH Münster im Labor für Organische und Biologische Chemie in Kooperation mit der Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

Tag der Abgabe: 20.12.2017

Tag der mündlichen Prüfung: 08.05.2018

Gutachter: Prof. Dr. M. Ulbricht

Prof. Dr.-Ing. K. Görner

Vorsitzender: Prof. Dr. S. Schulz

Erklärung

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Arbeit mit dem Titel

„Alternative CO₂-Absorber auf der Basis ausgewählter Amidine“

selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt zu haben sowie dass die Arbeit in dieser oder ähnlicher Form noch bei keiner anderen Universität eingereicht wurde.

Wesel, den 12.12.2017

Raphael Jonker

Danksagung

Als erstes danke ich Prof. Dr. Ulbricht für die Möglichkeit diese Promotion an der Universität Duisburg-Essen durchführen zu können. Insbesondere bedanke ich mich für die sehr gute Betreuung und die fachlichen Diskussionen.

Bei Prof. Dr.-Ing. Görner möchte ich mich für die Herstellung des Kontakts zur Universität und die Übernahme als Rolle des Gutachters herzlich bedanken.

Ein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Büttner. Durch zahlreiche Diskussionen mit ihm und seinem Arbeitskreis konnten die Grundlagen dieser Arbeit realisiert werden.

Die zahlreichen Gespräche auf fachlicher und persönlicher Ebene mit Jürgen Müller, Sebastian Doedt und Sebastian Makran werden mir sehr fehlen. Ich bedanke mich für die klasse Zusammenarbeit und das angenehme Arbeitsklima.

Des Weiteren möchte ich mich bei allen Freunden, Studienkollegen und allen anderen, die mich während der Studienzeit begleitet haben, bedanken.

Mein ganz besonderer Dank aber gilt meiner Familie. Diese Arbeit widme ich ihnen.

Abstract

Due to the increase in greenhouse gas, counteracting global warming has become a societal challenge. Fossil power plants are one of the biggest CO₂ emitters. An intelligent conversion of energy supply to CO₂-neutral processes would have a major impact on the CO₂ concentration in the atmosphere. A variant is to capture the resulting CO₂ from conventional power plants and store it. This technique is known as “Carbon Capture and Storage” (CCS). A further leading idea is the utilization of CO₂ for mass products, known as “Carbon Capture and Utilization” (CCU).

In this work two alternative CO₂ absorbers on the basis of amidine (1,8-diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-ene (**DBU**) and guanidine) were evaluated. DBU may only be used in combination with an alcohol, which acts both as a reactant and solvent. DBU deprotonates the alcohol and the produced corresponding alkoxide reacts upon the CO₂ absorption to a monoalkylcarbonate. Various mixtures of DBU/alcohols (ethanol, isopropyl alcohol, isobutanol, n-hexanol, cyclohexanol and octan-1-ol) were analyzed and compared with the reference absorber monoethanolamine (MEA)/H₂O. Density, viscosity and microwave-assisted analyses were performed for the absorber solutions. By microwave-assisted analyses stoichiometric amount, p-T diagrams and equilibrium constants were determined. The absorber liquids based on isobutanol, n-hexanol and cyclohexanol were found as the best alternative.

The second examined amidine, guanidine, was too reactive. It is not possible to use guanidine as an absorber. Due to the reactivity of guanidine, guanidine hydroxide was examined. It uses H₂O as solvent, which is an advantage compared to the alcohol/DBU absorbers. guanidine hydroxide (**GdmOH**) is, in principle, similar to the hydroxide scrubber. To achieve a better comparability, KOH was used as reference too and compared to density, viscosity, P-T-diagrams, stoichiometric ratios, equilibrium and reaction rate constant.

While working with the guanidine hydroxide scrubber guanidinium bicarbonate was precipitated and various data are recorded. In literature guanidinium bicarbonate is only described as an intermediate and for this substance there are no data available. The most important data enthalpy of formation, entropy and Gibbs free energy were determined.

In summary, it can be pointed out that both alternative absorbers have achieved good results on a laboratory scale. Checking this on an industrial scale is the task of a subsequent work. The two absorbers have different application focuses. DBU can be used to purify water-free mixtures to high purity CO₂, while the Gdm-absorber has the potential of being a large-scale gas scrubber.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	1
1 Einleitung	2
2 Stand des Wissens und Grundlagen	5
2.1 Absorptionsverfahren für CO ₂	5
2.2 Abtrennverfahren für CO ₂ aus dem Rauchgas von Kraftwerken.....	7
2.2.1 Postcombustion-Technologie	7
2.2.2 Precombustion-Technologie	9
2.2.3 Oxy-Fuel-Technologie.....	9
2.3 Dynamische Gleichgewichte	9
2.3.1 Physikalische Absorption	10
2.3.2 Chemische Absorption	12
2.3.3 CO ₂ -H ₂ CO ₃ -Gleichgewicht	13
2.3.4 Einfluss auf das Gleichgewicht	15
2.4 Mikrowellen-Analysen	16
2.5 Amidine	18
2.5.1 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en	20
2.5.2 Guanidin	24
3 Zielsetzung	31
4 Experimentelles	32
4.1 Durchführung und Aufbau	32
4.1.1 Versuche mit Monoethanolamin	32
4.1.2 Versuche mit DBU	33
4.1.3 Versuche mit Guanidiniumhydroxid	34
4.1.4 Apparatur und Versuchsdurchführung für die CO ₂ -Absorption	37
4.1.5 UV-Vis-Spektroskopie	38
4.1.6 Viskosität / Dichte	39
4.2 Apparatur und Versuchsdurchführung für die Desorption	41
4.2.1 Randbedingungen	41
4.2.2 Aufbau und Durchführung.....	42
4.2.3 Validierung von Aufbau und Durchführung	42
4.2.4 Auswertung.....	43
4.3 ¹ H- und ¹³ C-Kernresonanzspektroskopie (NMR)	46
4.4 ATR-IR-Spektroskopie	46
4.5 Elementaranalyse	46

4.6	Neutralisations- und Bildungsenthalpie, Entropie und Freie Gibbs Energie.....	46
5	Ergebnisse und Diskussionen.....	48
5.1	Charakterisierung des Referenzwaschmittels	48
5.1.1	CO ₂ -Absorption.....	48
5.1.2	UV-Vis-Messung.....	49
5.1.3	Viskositäten und Dichte	50
5.1.4	Mikrowellen-Analysen	52
5.1.5	Kernspinresonanzspektroskopie (¹ H- und ¹³ C-NMR)	55
5.1.6	ATR–FT-Infrarotspektroskopie.....	56
5.1.7	Zwischenergebnis	57
5.2	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-en	58
5.2.1	DBU-Alkohol-Gemische als CO ₂ -Absorber	59
5.2.2	CO ₂ -Absorption.....	60
5.2.3	UV-Vis-Messungen	60
5.2.4	Viskositäten und Dichte	61
5.2.5	Mikrowellenunterstützte Analysen	68
5.2.6	Rezyklierung des Laktams N-(3-Amino-propyl)-ε-caprolactam	78
5.2.7	Zwischenergebnis	79
5.3	Guanidiniumhydroxid	82
5.3.1	CO ₂ -Absorption.....	82
5.3.1	UV-Vis-Messungen	84
5.3.2	Viskosität und Dichte	85
5.3.3	Mikrowellenunterstützte Analysen.....	92
5.3.4	Beladungsgrad, pH-Wert und Leitfähigkeit	97
5.3.5	Enthalpie, Entropie und Freie Gibbs Energie.....	100
5.3.6	FT-IR-ATR.....	102
5.3.7	¹ H- und ¹³ C-NMR.....	103
5.3.8	Elementaranalyse.....	105
5.3.9	Verwendung von GdmOH als Absorber	105
5.3.10	Zwischenergebnis	110
5.4	Vergleich der wichtigsten Charakteristika der untersuchten Waschlösungen....	113
5.4.1	Kinematische Viskosität	113
5.4.2	Desorptionstemperatur/ Regeneration	114
5.4.3	Umsatz	114
5.4.4	Gleichgewichtskonstante K	115
6	Schlussfolgerungen und Ausblick.....	118

7	Literaturverzeichnis.....	120
8	Anhang.....	124
8.1	Vergleich der Dichte (ρ)	124
8.2	Vergleich der dynamischen Viskositäten (η)	125
8.3	Chemikalienliste	126
8.4	Abbildungsverzeichnis.....	127
8.5	Tabellenverzeichnis	129

Abkürzungsverzeichnis

a	Aktivität	n	Stoffmenge
ATR	Attenuated Total Reflection	\dot{n}_A	Stoffmengenstrom
aq.	aquatisiert	NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
DBU	1,8- Diazabicyclo[5.4.0] - undec-7-en	p	Partialdruck
c	Stoffmengenkonzentration	pK_s	Säurekonstante
CAS	Chemical Abstracts Service	R	allgemeine Gaskonstante
CCS	Carbon Capture and Storage	R^2	Bestimmtheitsmaß
CCU	Carbon Capture and Utilization	r_s	hydrodynamische Radius (Stokes Radius)
c_p	Wärmekapazität	S	Entropie
D_i	Diffusionskoeffizient	s^2	Standardabweichung
FT	Fourier-Transformation	T	Temperatur
G	Gibbs-Energie	UV	Ultraviolett
Gdm ⁺	Guanidinium	V	Volumen
GdmOH	Guanidiniumhydroxid	vis	Visible
GdmHCO ₃	Guanidiniumhydrogencarbonat	w	Massenanteil
Gdm ₂ CO ₃	Guanidiniumcarbonat	x	Stoffmengenanteil in flüssiger Phase
H	Enthalpie	y	Stoffmengenanteil in Gasphase
IGCC	Integrated Gasification Combined Cycle	U	Umsatz
IR	Infrarotspektroskopie	Δ	Differenz
k	Geschwindigkeitskonstante	β	Stoffübergangskoeffizient
K	Gleichgewichtskonstante	γ	Aktivitätskoeffizient
k_B	Boltzmann-Konstante	ε	elektrische Feldkonstante
m	Masse	η	dynamische Viskosität
M	molare Masse	π	Kreiszahl
m%	Massenprozent	μ	chemisches Potential
MEA	Monoethanolamin	ν	kinematische Viskosität
MEACO	Monoethanolamincarbamat		

1 Einleitung

In Rauch-, Natur- und Synthesegasen sowie in der modernen Kraftwerkstechnologie „Integrated Gasification Combined Cycle“ (IGCC) ist Kohlenstoffdioxid (CO_2) in den unterschiedlichsten Konzentrationen enthalten. CO_2 wird, vor der weiteren energetischen Nutzung oder Verarbeitung, aus Natur- und Synthesegasen entfernt. Dies geschieht nicht mit den Rauchgasen der mit fossilen Kohlenstoffträgern betriebenen Kraftwerke. Dabei steht insbesondere CO_2 seit langem als einer der verantwortlichen Faktoren für den sich abzeichnenden Klimawandel. Als Treibhausgas bewirkt es die allmähliche Erwärmung des Weltklimas mit weitreichenden Folgen. Kurzwellige UV-Strahlung, die auf die Erdoberfläche trifft, wird teilweise in die langwellige Infrarotstrahlung umgewandelt. CO_2 ist IR-aktiv und reflektiert diese Strahlung zurück in Richtung Erdoberfläche und verursacht somit einen Temperaturanstieg. Durch den natürlichen Kohlenstoffzyklus, der die gesamten Übergänge zwischen den einzelnen Sphären unseres Planeten beschreibt, gibt es auf der Erde ein Gleichgewicht, das übermäßige CO_2 -Konzentrationen verhindert. Dieses Gleichgewicht wird seit Beginn der Industrialisierung durch den stark erhöhten Anstieg anthropogener CO_2 -Emissionen gestört. Seit dem vierten Sachstandsbericht des International Panel on Climate Change (IPCC) im Jahr 2007 wurden die öffentlichen Debatten erneut angeregt und viele Lösungsvorschläge werden seitdem diskutiert. Der Anstieg der CO_2 -Konzentration kann durch verschiedene Maßnahmen gemindert werden. Zum einen geht es um die Mitigation (Vermeidung), die stets die höchste Priorität haben sollte und zum anderen um die Sequestrierung (Lagerung) sowie die Umwandlung. Die Mitigation kann das Problem nicht alleine lösen, da fast die Hälfte des CO_2 -Eintrags durch die Energiewirtschaft und ein Viertel durch den Transportsektor beigesteuert werden. Da die Erdbevölkerung stetig ansteigt und die Schwellenländer den westlichen Standard erreichen wollen, wird der Energiebedarf in Zukunft voraussichtlich nicht sinken. Die Sequestrierung („Carbon Capture and Sequestration“ CCS) umfasst die Lagerung von CO_2 und damit das Entfernen von CO_2 aus der Erdatmosphäre, was jedoch zu Problemen führt ^[1]. Die Abtrennung und Verklappung von CO_2 hat oftmals keine Wertschöpfung, ausgenommen sind hier die Verfahren zur „Enhanced Oil/Gas Recovery“, zur „Enhanced Coalbed Methane Production“ und zum potentiellen Methanhydrat-Abbau. Problematisch ist die fehlende Akzeptanz in der Gesellschaft, sowohl hinsichtlich der unterirdischen CO_2 -Lagerung als auch des Transports durch Pipelines. Zu der Sequestrierung kam in den letzten Jahren noch ein weiterer Aspekt hinzu: der Gedanke, das CO_2 zu einem Teil wieder zu verwerten („Carbon Capture and Usage“ CCU). Allerdings ist die Ausstoßmenge an CO_2 aus Kraftwerken für eine gewinnbringende Nutzung viel zu groß. Unabhängig von der Art

und Weise der Lagerung wäre es von Vorteil, wenn die Konzentration des CO_2 im Abgas maximal und die der unproblematischen Gasbestandteile (Stickstoff, Sauerstoff und Wasserdampf) minimal wären. Dadurch würden die Lagerkapazitäten optimal genutzt und der Aufwand der Verdichtung und des Transports des CO_2 geringer^[2]. Um das Ziel der Reduktion des CO_2 -Ausstoßes zu erreichen, ist es notwendig mit einer zentralen CO_2 -Abtrennung zu beginnen und die CO_2 -Emission der mit fossilen Brennstoffen betriebenen Kraftwerke zu minimieren. Es gibt dazu drei unterschiedliche Kraftwerkskonzepte (siehe Abbildung 1-1):

1. Eine Möglichkeit ist die Abscheidung des CO_2 aus dem Rauchgas eines konventionellen Verbrennungsprozesses in einem Kraftwerk (**Postcombustion-Prozess**).
2. Ein weiterer möglicher Weg ist die Erzeugung eines kohlenstofffreien Brennstoffs, indem zuerst ein Synthesegas erzeugt wird (**Precombustion-Verfahren oder IGCC-Prozess**).
3. Anstatt die Verbrennung unter Luftzufuhr durchzuführen, kann diese mit reinem Sauerstoff (**Oxyfuel-Verfahren**) ablaufen, wodurch der hohe Inertgasanteil vermieden würde.

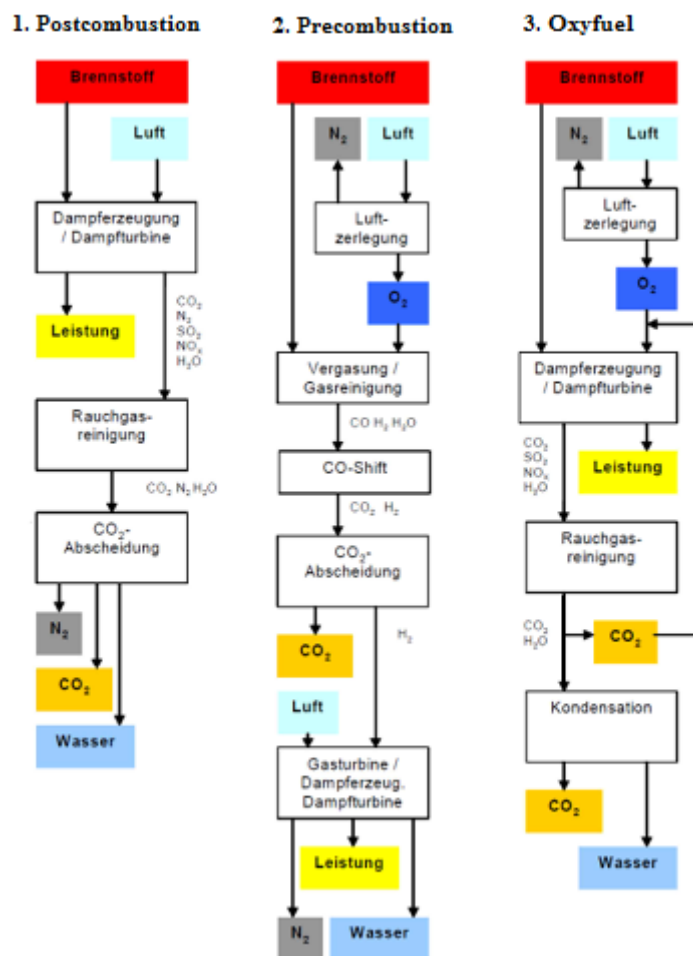


Abbildung 1-1: Schematische Darstellung der drei Kraftwerkskonzepte zur CO_2 -Absorption.

Obwohl es prinzipiell mehrere Techniken zur Dekarbonisierung, wie Absorption, Adsorption oder Membranverfahren, gibt, ist der einzige momentan durchgeführte Weg, die großen Mengen an CO₂ aus den Rauchgasen zu entfernen, nur durch die Abtrennung mittels einer Monoethanolamin-Absorptionsanlage technisch/wirtschaftlich umsetzbar. Die Kosten für die nachträgliche Abtrennung des CO₂ aus Rauchgas liegen bei $\sim 35 \frac{\$}{t_{CO_2}}$. Um dieses Verfahren wirtschaftlich betreiben zu können, wird ein Schwellenwert von $\sim 10 \frac{\$}{t_{CO_2}}$ angestrebt ^[3]. Die Abtrennung und Speicherung des CO₂ aus der Nutzung fossiler Brennstoffe erfordert stets einen erhöhten Einsatz von Geld und Energie im Vergleich zur Emission in die Atmosphäre. Durch die Einführung des Emissionszertifikate-Handels sollte ein finanzieller Rahmen geschaffen werden, um in eine dieser Technologien zu investieren. Der Postcombustion-Prozess eignet sich für die Nachrüstung vorhandener Kraftwerke.

Um das Verfahren der absorptiven CO₂ zu verbessern, müssen energetische Verbesserungen an diesem Verfahren durchgeführt werden. Da die Oxyfuel- und IGCC-Verfahren größere Änderungen im Kraftwerksprozess erfordern, sind diese nur für Neubauten interessant.

Eine Möglichkeit den Postcombustion-Prozess zu verbessern besteht darin, die Lösungsmittel zu verbessern und die Verluste bei der Desorption zu senken. Wie z.B. der Wechsel von H₂O zu anderen geeigneteren Lösungsmitteln wie Polyethylenglykolethern. Eine zweite Möglichkeit ist die Suche nach verbesserten/effizienteren Absorbern, die wie Monoethanolamin selektiv mit CO₂ aus Rauchgasen reagieren, jedoch instabilere Verbindungen darstellen und so energetisch günstiger zu desorbieren sind. Die dritte Möglichkeit ist die Einführung neuer effizienter Verfahren/Apparatekonstruktionen ^[4]. Diese Arbeit untersucht alternative Waschlösungen für den Bereich des Postcombustion-Prozesses.

2 Stand des Wissens und Grundlagen

2.1 Absorptionsverfahren für CO₂

Unter Absorption wird die Abtrennung einer oder mehrerer Komponenten aus einem Gasgemisch durch eine Waschlösung mit einem selektiven Absorber verstanden. Je nach den wirkenden Bindungskräften zwischen der Übergangskomponente und des Absorbers wird zwischen zwei Arten der Absorption unterschieden.

Bei der **physikalischen Absorption (Physisorption)** wird die Übergangskomponente ohne Veränderung ihrer stofflichen Eigenschaften in der Waschlösung gelöst. Grundlage dieser Absorption sind die Van-der-Waals-Kräfte.

Bei der **chemischen Absorption (Chemisorption)** gehen die Gaskomponente und der Absorber eine lockere oder feste chemische Bindung ein.

Es gibt auch Prozesse, denen **sowohl physikalische** als auch **chemische** Bindungen zugrunde liegen. Dieses physikalisch-chemischen Waschverfahren wird **Hybridwäscher** genannt.

Es stehen verschiedene Lösungsmittel zu Verfügung (z.B. Methanol, N-Methylpyrrolidon oder Polyethylenglykoldimethylether) um CO₂ mit Hilfe physikalischer Absorptionsverfahren aus dem Rauchgas eines Kraftwerkes abzutrennen. Das Rauchgas wird zunächst auf den für das angewendete Verfahren notwendigen Druck komprimiert, das CO₂ absorbiert und das gereinigte Rauchgas wieder auf Atmosphärendruck entspannt. Die Regeneration des mit CO₂ beladenen Lösungsmittels erfolgt durch Entspannen und nachfolgendes Strippen mit einem Inertgas.

Das weit verbreitete chemische Absorptionsverfahren ist die Aminwäsche, der die allgemeine Reaktionsgleichung (siehe Abbildung 2-1) zugrunde liegt.

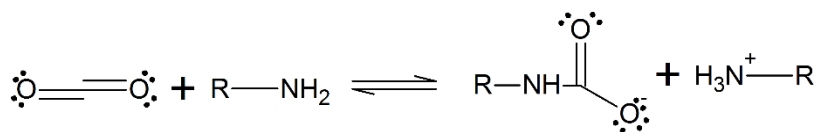


Abbildung 2-1: Allgemeine Reaktionsgleichung der Aminwäsche.

Monoethanolamin (**MEA**), Diethanolamin (**DEA**) und Methyldiethanolamin (**MDEA**) sind die dafür am häufigsten verwendeten Amine.

Die am weitesten verbreiteten Gasreinigungsverfahren sind in Tabelle 2-1 zusammengefasst ^[5]. Eine genaue und detaillierte Übersicht geben Versteeg et al ^[6].

Tabelle 2-1: Liste der gängigen Waschverfahren für CO₂.

Verfahrensname	Lösungsmittel	Temperatur [°C]	Druck [bar]
Physikalische Absorption			
Rectisol	Methanol	-10/-70	>20
Purisol	N-Methyl-Pyrrolidon	-20/+40	>20
Selexol	Dimethylether von PEG	-40	20-30
Fluor Solvent	Propylencarbonat	>20	30-70
Chemische Absorption			
MEA	2,5 mol/l MEA + chemische Inhibitoren	~40	Normaldruck
Amine Guard	5 mol/l MEA + chemische Inhibitoren	40 - 60	Normaldruck
Chilled Ammonia	NH ₃	0-20	Normaldruck
Econamine	6 mol/l Diglykolamin	80-120	60
ADIP	2-4 mol/l Diisopropylamin (DIPA) + 2mol/l N-Methyldiethanolamin	40	>1
MDEA	2 mol/l N-Methyldiethanolamin	k.A.	k.A
Flexsorb / KS-1, KS-2; KS-3	Gehinderte Amine	k.A.	k.A
Benfield	K ₂ CO ₃ + Catacarb + AsO ₃	70-120	20 - 70
Physikalisch-chemische Absorption			
Sulfinol-D, Sulfinol-M	Gemisch aus DIPA oder MDEA, H ₂ O	40-80	60

Verfahrensname	Lösungsmittel	Temperatur [°C]	Druck [bar]
	und Tetrahydrothiophen		
Amisol	Gemisch aus Methanol, MEA, DEA und Diisopropylamin	Bis 40	>10

2.2 Abtrennverfahren für CO₂ aus dem Rauchgas von Kraftwerken

Zur kontinuierlichen Abtrennung eines CO₂-Stroms werden die Einzelschritte der eigentlichen Abscheidung aus dem Rauchgas, die Verflüssigung, der Transport sowie die Speicherung des CO₂ betrachtet.

2.2.1 Postcombustion-Technologie

Allgemein wird bei der Postcombustion-Technologie die CO₂-Abscheidung nachgeschaltet. So sind nahezu keine Veränderungen am bestehenden Prozess notwendig. Im konventionellen Kraftwerksprozess werden fossile Brennstoffe durch Zugabe von Luft verfeuert. Die entstehende Wärme wird in einem Dampfturbinenprozess in mechanische Energie umgewandelt. Das entstehende Rauchgas durchströmt eine konventionelle Reinigungsanlage (**Gaswäscher**). Dort werden Stäube, Schwefeloxide und Stickoxide aus dem Rauchgas nahezu entfernt. Die CO₂-Abtrennung erfolgt mit der Postcombustion-Technologie nach diesem Schritt. Das abgeschiedene CO₂ wird anschließend einer Kompressionsanlage zugeführt. Für den Betrieb einer solchen Anlage muss eine große Menge an Energie in Form von Wärme bereitgestellt werden, welche hauptsächlich dem Dampfkreislauf als Niederdruckdampf entnommen wird^[7]. Diese Gaswäsche kann für große Rohgasmengen eingesetzt werden. Die Aufnahme des Gases durch den Absorber kann durch physikalische Lösung sowie durch zusätzliche chemische Bindung erfolgen (vgl. Kap. 2.1). Durch Kontakt zwischen dem Waschmittel und dem aufzureinigenden Rohgas werden die gasförmigen Schadgaskomponenten entfernt^[8]. Anschließend wird das beladene Waschmittel von den absorbierten Bestandteilen befreit (regeneriert/desorbiert). Durch Druck und Temperatur wird bei ausschließlich physikalisch wirkenden Lösungsmitteln der Verlauf der Absorption und Regeneration (**Desorption**) bestimmt. Bei der chemischen Wäsche wird zusätzlich zu der physikalischen Absorption eine reversible chemische Bindung zwischen dem Sorbens und den

Schadgaskomponenten ausbildet. So kann die Gasaufnahmekapazität des Waschmittels pro Volumen deutlich erhöht werden. Bei chemisch wirkenden Sorbentien ist meist eine thermische Regeneration notwendig. Durch eine Temperaturerhöhung wird das Gleichgewicht der Absorptionsreaktion auf die Seite der Edukte verschoben und die chemischen Bindungen werden gebrochen. Zusätzlich erfolgt das Austreiben der absorbierten Komponente durch Strippmedien (inerte Gas- bzw. Dampfströme), die den Partialdruck des Absorptivs in der Gasphase ständig klein halten. Das absorbierte Gas muss bei der Desorption in der Waschflüssigkeit einen höheren Partialdruck besitzen als im Strippmedium. Die Wirtschaftlichkeit eines Absorptionsverfahrens wird vorwiegend durch die Regeneration bestimmt, die in der Regel den größten Teil der insgesamt erforderlichen Energie für die thermische Trennung durch Absorption verbraucht ^[9].

Unter den angeführten Verfahren (vgl. Tabelle 2-1) stellt die Abscheidung durch chemische Absorption mittels Aminen den am weitest fortgeschrittenen Prozess dar. Wässrige Aminlösungen werden seit etwa 1930 bei Hochdruckanwendungen zur Reinigung von Erd- und Synthesegasen sowie in Niederdruckanwendungen zur CO₂-Herstellung als Rohstoff für die chemische Industrie oder für die Lebensmittelindustrie eingesetzt. Aufgrund des fortgeschrittenen Kenntnisstands mit MEA werden wässrige Lösungen dieses Amins weiterhin bei Prozessen mit niedrigen CO₂- und H₂S-Partialdrücken angewendet. Aus diesem Grund dient das MEA/H₂O-Gemisch als Referenzwaschlösung für die CO₂-Wäsche fossil befeuerter Kraftwerke ^[10]. Die Absorptionsgeschwindigkeit kann durch Katalysatoren, alternative Reaktionspfade, Parallelreaktionen sowie durch Veränderung der physikalischen Eigenschaften der Lösung beschleunigt werden. Als Vergleich wird die Referenz-Amin-Wäsche mit MEA 30 % in H₂O herangezogen.

Es ist notwendig, dass das eingesetzte Waschmittel bestimmte Anforderungen hinsichtlich einer wirtschaftlichen, betriebssicheren und umweltfreundlichen Absorption gewährleistet. Folgende Anforderungen erfüllt ein geeignetes Waschmittel ^[11]:

- hohe Löslichkeit für die zu absorbierende Gaskomponente,
- selektives Lösungsvermögen bezüglich der zu absorbierenden Gaskomponente,
- einfache Regenerierbarkeit,
- niedriger Dampfdruck des Waschmittels zur Vermeidung von Waschmittelverlusten,
- geringe Viskosität,
- geringe Korrosionsneigung im Hinblick auf die vorgesehenen Werkstoffe,
- Ungiftigkeit,
- niedriger Preis.

2.2.2 Precombustion-Technologie

Bei der Precombustion-Technologie erfolgt die Abscheidung des anfallenden CO_2 vor dem Kraftwerksprozess. Dazu wird ein Kohlevergaser mit einem Gas- und Dampfkraftprozess kombiniert (IGCC). Bei diesem Prozess wird Kohle durch Zufuhr von Wasserdampf und Sauerstoff in ein Synthesegas überführt. Das Synthesegas besteht hauptsächlich aus Kohlenmonoxid, Wasserdampf und Wasserstoff. Anschließend gelangt das Synthesegasmisch in einen Shift-Reaktor, wo das Kohlenmonoxid mit dem Wasserdampf zu Kohlendioxid und Wasserstoff reagiert. Durch diese Shift-Reaktion erhöht sich der Wasserstoffpartialdruck. Der Wasserstoff liegt nun ausschließlich neben Kohlendioxid vor. Durch den hohen Anteil an Kohlendioxid kann dieses effektiv in einem Wäscher entfernt werden. Der nun nahezu reine Wasserstoff wird anschließend in einem Gas- und Dampfkombiprozess thermisch verwertet. Im Gasturbinenprozess muss eine gewöhnliche Gasturbine durch eine extra konzipierte Wasserstoff-Gasturbine ersetzt werden. Aufgrund der hohen Verbrennungswärme des Wasserstoffs muss die Turbine gekühlt werden. Der benötigte Dampf für die Shift-Reaktion wird dem Dampfkreislauf entnommen^[7].

2.2.3 Oxy-Fuel-Technologie

Bei der Oxyfuel-Technologie werden fossile Brennstoffe mit reinem Sauerstoff verbrannt. Dabei wird dem Kessel zur Versorgung mit reinem Sauerstoff eine Luftzerlegungsanlage vorgeschaltet. Aufgrund der Verbrennung mit reinem Sauerstoff besteht das entstehende Rauchgas hauptsächlich aus Wasser und Kohlendioxid. Eine konventionelle Rauchgasreinigungsanlage wird dem Kessel nachgeschaltet. Durch die Verbrennung mit reinem Sauerstoff besitzt das Rauchgas eine überdurchschnittlich hohe Temperatur. Um Beschädigungen der Heizflächen zu vermeiden, ist eine Rezirkulierung des gereinigten Rauchgases zur Kühlung notwendig. Die verbleibende Feuchtigkeit im Rauchgas kann durch Kondensation abgeschieden werden. Der restliche Rauchgasstrom besteht nahezu ausschließlich aus CO_2 , welches direkt einer Kompressionsanlage zugeführt werden kann⁷.

2.3 Dynamische Gleichgewichte

Die Absorption ist das wichtigste Phänomen in der Gaswäsche. Da das Kohlenstoffdioxid gasförmig und der Absorber flüssig vorliegen, beinhaltet das Absorptionsverhalten des Absorbers alle Übergangs- und Strömungseffekte, sowie den Chemismus. Dem Absorptionsverhalten fällt die wichtigste Rolle im gesamten Prozess zu. Die Wahl des zu verwendenden Absorptionsverfahrens wird durch Durchsatz, Druck und Gasgemisch sowie

durch das Absorptionsgleichgewicht bestimmt. Da im bestehenden Großkraftwerk der Durchsatz, der Druck und das Gasgemisch weitestgehend konstant sind, verbleibt „nur“ das Absorptionsgleichgewicht, um das bestehende System zu beeinflussen. Die unterschiedlichen Einflüsse der Thermodynamik (z.B. die Löslichkeit der Gaskomponenten in dem Waschmittel oder die Veränderung der Oberflächenspannung in Abhängigkeit des Beladungsgrades) und der Kinetik (z.B. die Veränderung der Viskosität in Abhängigkeit des Beladungsgrades) haben einen Einfluss auf die Absorption/Desorption.

Das Augenmerk bei der Absorption liegt auf dem Beladungsgrad. Bei physikalisch wirkenden Absorbieren ergibt die Darstellung des Beladungsgrades eine Funktion des Kohlenstoffdioxid-Partialdrucks. Bei chemisch wirkenden Absorbieren ergibt die Darstellung einen Sättigungswert mit reversibler Reaktion. Für die Beurteilung eines Waschmittels ist die Kenntnis des Gleichgewichts zwischen dem Partialdruck p_i der Komponente i in der Gasphase und der Konzentration c_i in dem Lösungsmittel wichtig.

2.3.1 Physikalische Absorption ^[12]

Bei der physikalischen Absorption wird die gasförmige Komponente als Gas in der Absorptionsflüssigkeit gelöst. Wenn das gelöste Gas und das Waschmittel ein ideales Gemisch bilden, wie z.B. bei niedrigen Partialdrücken p_i der gasförmigen Komponente i oder chemisch ähnlichen Stoffen, gilt das Raoult'sche Gesetz:

$$p_i = p_{0,i}(T) * x_i \quad \text{Formel 2-1}$$

- p_i = Partialdruck der Komponente i,
- $p_{0,i}$ = Dampfdruck der reinen Komponente i,
- x_i = Stoffmengenanteil der Komponente i in der flüssigen Phase.

Das Raoult'sche Gesetz gibt den Zusammenhang zwischen dem Partialdruck p der Komponente i in der Gasphase, dem temperaturabhängigen Dampfdruck $p_{0,i}$, der reinen Komponente i und dem Stoffmengenanteil x_i dieser Komponente in der flüssigen Phase wieder. Mittels des Dalton'schen Gesetzes lässt sich der Partialdruck p_i über den Gesamtdruck p_{ges} und den Stoffmengenanteil y_i der Komponente in der Gasphase ausdrücken:

$$p_i = y_i * p_{ges} \quad \text{Formel 2-2}$$

- y_i = Stoffmengenanteil der Komponente i in der Gasphase,

- p_{ges} = Gesamtdruck.

Daraus ergibt sich der Zusammenhang zwischen dem Stoffmengenanteil der Komponente i in der Gasphase y_i und in der Flüssigphase x_i :

$$x_i = y_i * \frac{p_{\text{ges}}}{p_{0,i}(T)} \quad \text{Formel 2-3}$$

Treten in der Lösung Wechselwirkungen zwischen den Komponenten auf, muss die Gleichung für nichtideale Lösungen mittels des Aktivitätskoeffizienten γ_i erweitert werden. Nach Atkins ist der Aktivitätskoeffizient wie folgt definiert:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} \quad \text{Formel 2-4}$$

- γ_i = Aktivitätskoeffizient der Komponente i ,
- a_i = Aktivität der Komponente i .

Somit ergibt sich für die erweiterte Formel 2-3:

$$x_i = y_i * \frac{p_{\text{ges}}}{p_{0,i}(T) * \gamma_i} \quad \text{Formel 2-5}$$

Der Aktivitätskoeffizient ist konzentrations- und temperaturabhängig. Bei realen Prozessen mit physikalisch wirkenden Waschlösungen sind allerdings die in der Flüssigkeit gelösten Stoffmengenanteile niedrig und der Term kann zu dem sogenannten Henry-Koeffizienten zusammengefasst werden:

$$H_0 = p_{0,i} * \gamma_i \quad \text{Formel 2-6}$$

$$x_i = y_i * \frac{p_{\text{ges}}}{H_{0,i}(T)} \quad \text{Formel 2-7}$$

Die reale Abhängigkeit des Partialdrucks p_i des Stoffmengenanteil x_i in der flüssigen Phase zwischen dem Raoultischen und dem Henry Gesetz zeigt die Abbildung 2-2.

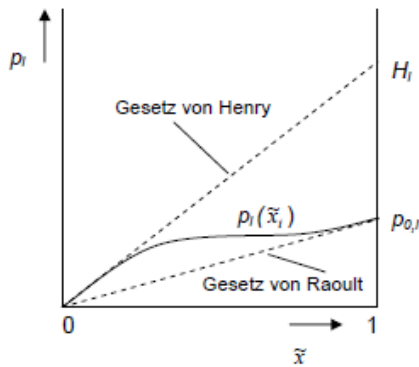


Abbildung 2-2: Reale Abhängigkeit des Partialdrucks in der Flüssigkeit zwischen dem Raoult'schen und Henry Gesetz.

2.3.2 Chemische Absorption

Bei einer Gaswäsche (Gas/Flüssig-System) basierend auf einer chemischen Absorption ist ein Stoffübergang notwendig, damit die Reaktanden interagieren können. In dieser Arbeit wird angenommen, dass jegliche Reaktion in der Flüssigphase abläuft. Aufgrund der sehr niedrigen Partialdrücke der verwendeten aminbasierten Reaktanden sind Reaktionen in der Gasphase ausgeschlossen. Somit ist der Stoffübergang eng mit der chemischen Reaktion (der Absorption) verbunden. Die Reaktion der Gaskomponente kann entweder an der Grenzfläche oder im Kern der Flüssigphase stattfinden. Solange der Stoffübergang schneller als die Reaktion ist, wird sich das Phasengleichgewicht einstellen und die Zusammensetzung von Gas und Flüssigkeit kann über das Verteilungsgleichgewicht bestimmt werden. Somit ist der gesamte Absorptionsprozess kinetisch limitiert. Liegen beide Geschwindigkeiten jedoch in derselben Größenordnung oder ist die Reaktionsgeschwindigkeit größer als die Stofftransportgeschwindigkeit, ist der Stofftransport die limitierende Größe. Oft wird eine weitere Charakterisierung in diesem Bezug vorgenommen. „Mikrokinetik“ bezeichnet dabei die „reine“ Kinetik ohne den Einfluss von Wärme- und Stofftransport. „Makrokinetik“ bezeichnet die Koppelung der Mikrokinetik mit Transportvorgängen (Wärme- und Stofftransport).

Die chemische Absorption ist die wesentlich bedeutendere Gaswäschetechnologie. Als Lösungsmittel für die Reaktanden werden häufig folgende Stoffe verwendet:

- H_2O für NaOH , Mono-, Di- und Triamine,
- Tetramethylensulfon für Diisopropanolamin (Sulfanil-Verfahren),
- Polyethylenglykol für Diisopropanolamin (Selexol-Verfahren),
- Methanol für Diethanolamin.

2.3.3 CO₂-H₂CO₃-Gleichgewicht

Ein weiterer sehr wichtiger Aspekt der Absorption von CO₂ ist das CO₂-H₂CO₃-Gleichgewicht. Um ein Verständnis für das Verhalten des CO₂ in H₂O zu bekommen, muss das CO₂-Kohlensäure-Gleichgewicht mit seinen verschiedenen Zuständen berücksichtigt werden (s. Abbildung 2-3).

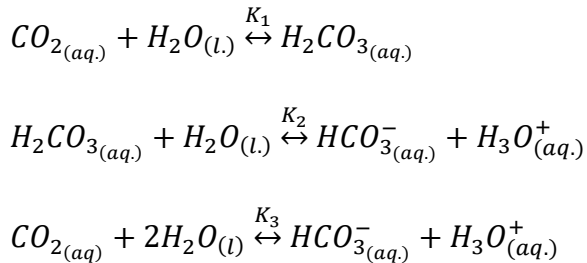


Abbildung 2-3: Darstellung des CO₂-Kohlensäure-Gleichgewichts.

Für die Absorption sowie für die Desorption ist das Gleichgewicht zwischen Kohlenstoffdioxid und Kohlensäure wichtig ^[13]. Des Weiteren müssen Betrachtungen über das Gleichgewicht CO_{2(g)}; CO_{2(aq)} und H₂CO_{3(aq)} einfließen ^[8, 14]. Die nachfolgend dargestellte Dissoziation (Abbildung 2-4) der Kohlensäure in H₂O_(l) muss ebenfalls berücksichtigt werden.

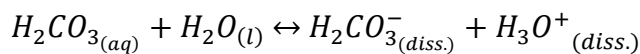


Abbildung 2-4: Darstellung der Dissoziation von Kohlensäure in H₂O

99 % des CO₂ liegen physikalisch in H₂O gelöst vor. Die Löslichkeit von CO₂ in H₂O bei 25 °C beträgt 1,45 $\frac{g}{l}$, was einer Stoffmengenkonzentration von $c = 0,033 \frac{mol}{l}$ entspricht. Kohlensäure bildet sich nur in einer sehr geringen Menge, so liegt bei 298 K und 1 bar lediglich 0,4 % des in H₂O gelösten CO₂ in Ionen dissoziiert vor. Da die Kohlensäure zweiprotonig ist, sind die Anteile von CO₂ (H₂CO₃), Hydrogencarbonat (HCO₃⁻) und Carbonat-Ionen (CO₃²⁻) am Gesamtkohlendioxid des H₂O direkt vom pH-Wert abhängig. Bei pH-Werten unterhalb von 4,3 dominiert die undissoziierte Kohlensäure. Zwischen den pH-Werten 4,3-8,2 treten sowohl Kohlensäure als auch Hydrogencarbonat mit den entsprechenden Anteilen auf (s. Abbildung 2-5 und Tabelle 2-2). Bei pH-Werten zwischen 6,3 und 10,2 (pK₁ < pH < pK₂) überwiegt das Hydrogencarbonat. Erst oberhalb eines pH-Werts von 10,2 überwiegt das Carbonat.

Tabelle 2-2: Kohlensäuregleichgewicht und die sich jeweilig überwiegend bildende Spezies.

pH	Sich überwiegend bildende Spezies
$\geq 10,2$	Carbonat
$10,2 - 4,3$	Hydrogencarbonat
$\leq 4,3$	Kohlensäure

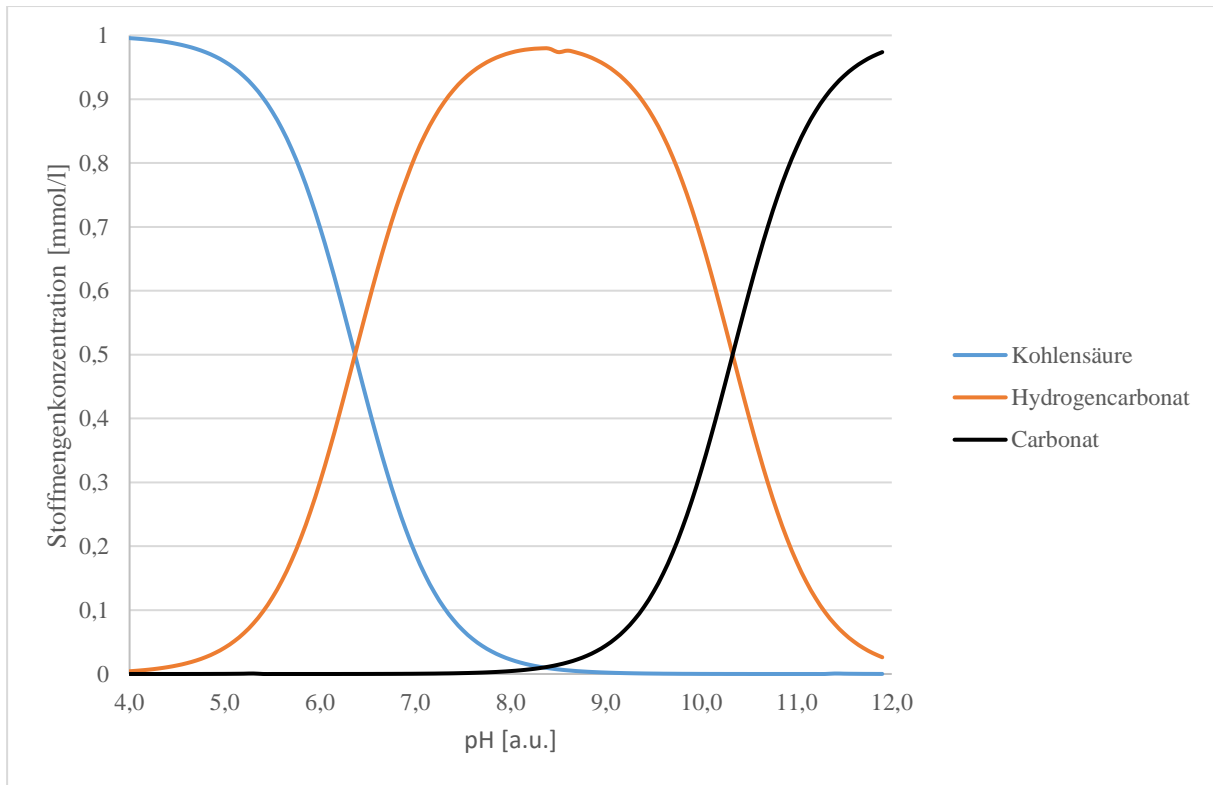


Abbildung 2-5: Darstellung des Kohlensäure-Hydrogencarbonat-Carbonat-Gleichgewichts.

Berechnungen haben gezeigt, dass die Hydratisierung von CO_2 , wie auch die Wasserabspaltung aus Kohlensäure in der Gasphase, eine hohe Aktivierungsenergie erfordern. Die Kohlensäure ist in der Gasphase sowie in aprotischen Lösungsmitteln stabiler als in H_2O . Berechnungen, die die Zerfallsgeschwindigkeit von H_2CO_3 mit der für die gasförmigen Hydrate $\text{H}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{H}_2\text{CO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ verglichen, fanden für diese, wesentlich geringere Aktivierungsbarrieren. Wassermoleküle setzen also die kinetische Stabilität von Kohlensäure gegenüber dem nicht hydratisierten Molekül besonders stark ab^[15]. Die einzelnen Zustände werden in Abbildung 2-6 dargestellt.

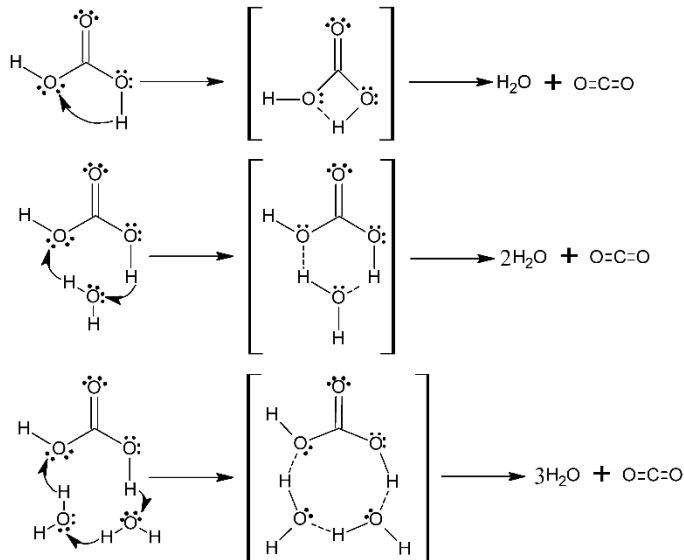


Abbildung 2-6: Stabilisierung von Kohlensäure durch H₂O.

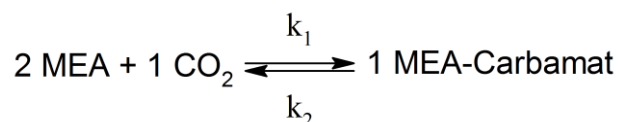
2.3.4 Einfluss auf das Gleichgewicht

Liegt ein System im dynamischen chemischen Gleichgewicht vor, so ist die Geschwindigkeit der Bildung der Produkte gleich groß wie dessen Rückreaktion, also die Bildung der Edukte. Somit ändert sich die Zusammensetzung des Systems nicht. Mittels des Quotienten der **Aktivitäten a** der **Edukte** und **Produkte** lässt sich die dimensionslose **Gleichgewichtskonstante K** bestimmen.

$$K = \frac{a(\text{Produkt})}{a(\text{Edukte})}$$

Formel 2-8

Der Wert der Gleichgewichtskonstante **K** beschreibt die Lage des Gleichgewichts. Liegt das Gleichgewicht auf der **Seite** der **Edukte** so ist **K < 1** und andersherum ist **K > 1**, wenn das Gleichgewicht auf der **Seite** der **Produkte** liegt. Die Gleichgewichtslage wird von der Temperatur beeinflusst. Die Gleichgewichtslage exothermer Reaktionen wird bei steigender Temperatur zur Eduktseite (der K-Wert verringert sich) verschoben. Bei endothermen Reaktionen wird die Gleichgewichtslage zur Produktseite verschoben (der K-Wert steigt). Einen weiteren Einfluss auf die Gleichgewichtslage kann durch die Aktivitätsveränderung der Edukte bzw. Produkte erfolgen. Als anschauliches Beispiel ist hier die Bildung des Monoethanolamincarbamats (MEACO) dargestellt:



Unter der Berücksichtigung der Stöchiometrie können die Aktivitäten der obigen Reaktion in die Formel 2-8 eingesetzt werden, wobei die stöchiometrischen Faktoren die Exponenten der einzelnen Aktivitäten bilden.

$$K = \frac{a^1(MEACO)}{a^2(MEA) * a^1(CO_2)} = \frac{a(MEACO)}{a^2(MEA) * a(CO_2)} \quad \text{Formel 2-9}$$

Um eine maximale Produktausbeute zu erhalten, muss die Gleichgewichtslage auf die Produktseite (MEACO) verschoben werden. Die Gleichgewichtskonstante sollte möglichst groß sein. Dies kann durch die Erhöhung der Aktivität der Edukte oder der Verringerung der Aktivität der Produkte realisiert werden. Bei der Regeneration der Absorberlösung wird oft mittels eines Strippgases der Partialdruck des freigesetzten CO₂ gering gehalten und somit Einfluss auf die Gleichgewichtslage genommen. Der niedrige Partialdruck hat eine Verschiebung auf die Seite des freien Amins zur Folge.

2.4 Mikrowellen-Analysen

In der industriellen Praxis werden die Absorber unter anderem für die Entfernung organischer Lösungsmittel aus Abgasströmen eingesetzt, um diese wiederzuverwerten oder konzentriert einer Verbrennungsanlage zuzuführen. Die Desorption der gebundenen Komponenten ist ein endothermer Prozess und bedarf eines Energieeintrages. Weit verbreitet sind Heißgas (Stickstoff) oder Wasserdampf als Spülmedien. Ein entscheidender Nachteil der Heißgas-Desorption ist die geringe Wärmekapazität (c_p) der verwendeten Fluide und die daraus resultierende starke Verdünnung des Desorbats, aufgrund der großen erforderlichen Massenströme. Nachteilig bei der Wasserdampf-Desorption ist die Einschleusung von H₂O in den Prozess, wodurch ein zusätzlicher Prozessschritt zur Trocknung des Adsorbens und eine kostenintensive Aufbereitung des Desorbats notwendig sind ^[16].

Die Behandlung von Materialien mittels Mikrowellen weist eine Reihe vielversprechender Vorteile gegenüber konventionellen Erwärmungstechniken auf, z. B. eine bessere Qualität des Erzeugnisses, Verkürzung der Prozesszeit, Einsparung von Energie und Energiekosten durch einen höheren Wirkungsgrad, Umweltentlastung, geringere Anlagenkosten und höhere Flexibilität der Anlage. Mikrowellenstrahlung ist die elektromagnetische Strahlung im Frequenzbereich zwischen 0,3 und 30 GHz. Ebenso wie alle haushaltsüblichen Mikrowellenöfen arbeiten auch die für die chemische Synthese bestimmte Mikrowellenreaktoren bei einer Frequenz von 2,45 GHz (entsprechend einer Wellenlänge von

12,24 cm). Die Energie des Mikrowellenphotons in diesem Frequenzbereich ist mit 0,0016 eV zu gering, um chemische Bindungen aufzubrechen ^[17]. Daraus folgt eindeutig, dass Mikrowellen keine chemischen Reaktionen induzieren können. In die Gruppe der mikrowellenreflektierenden Materialien gehören alle Metalle, die nicht mit Mikrowellen erwärmt werden können. Mikrowellentransparente Materialien wie Teflon, Quarzglas oder Polypropylen können ebenfalls nicht von Mikrowellen erwärmt werden. Die meisten anderen Stoffe fallen in die Kategorie mikrowellenabsorbierende Materialien. Die Beschleunigung chemischer Reaktionen durch Mikrowellen beruht auf der effizienten Energieübertragung auf Reaktionsgemische durch das „dielektrische Erhitzen mit Mikrowellen“. Diesem Phänomen liegt die Fähigkeit eines Stoffes zugrunde, Mikrowellenenergie zu absorbieren und in Wärme umzuwandeln. Die elektrische Komponente eines elektromagnetischen Feldes bewirkt die Erwärmung hauptsächlich durch dipolare Polarisierung und Ionenleitung. Beim Bestrahlen mit Mikrowellenfrequenzen richten sich die Dipole oder Ionen der Probe im angelegten Feld aus. Dieses Feld oszilliert und das Dipol- oder Ionenfeld versucht sich mit dem wechselnden elektrischen Feld neu auszurichten. Da aber die Mikrowellenfrequenz über der Rotationsfrequenz der sich ausrichtenden Moleküle liegt, können diese der Feldumkehr nicht mehr folgen. So kommt es zu einer Phasenverschiebung, was einen dielektrischen Verlust hervorruft. Die so erzeugte Wärmemenge steht im direkten Verhältnis zur Fähigkeit der Matrix, sich mit der Frequenz des angelegten Feldes auszurichten. Wenn der Dipol nicht genügend Zeit hat sich auszurichten oder sich mit dem angelegten Feld zu schnell reorientiert, findet keine Erwärmung statt. Die Mikrowellenerwärmung wird durch folgende Formel beschrieben ^[18]:

$$P = 2 * \pi * f * \epsilon_0 * \epsilon'' * E^2 * V$$

Formel 2-10

Hierbei sind:

- P = vom Material absorbierte Leistung,
- f = Mikrowellenfrequenz,
- ϵ_0 = elektrische Feldkonstante,
- ϵ'' = Imaginäranteil des komplexen Dielektrizitätskoeffizienten,
- E = elektrische Feldstärke,
- V = Materialvolumen.

Die Gleichung verdeutlicht die Abhängigkeit der Mikrowellenerwärmung von der Mikrowellenfrequenz, dem Material, der Mikrowellenleistung und dem Mikrowellenvolumen.

Viele Stoffe können vollständig von den Mikrowellen durchdrungen werden, was dazu führt, dass die Stoffe innen und außen gleichmäßig erwärmt werden. Dies würde theoretisch einen gleichmäßigen Temperaturverlauf im Material erzeugen, wobei jeder Punkt die gleiche Temperatur hat. Jedoch gibt die Oberfläche des Materials Wärme an die Umgebung ab, wodurch diese sich abkühlt. Das Innere kann keine Wärme abgeben und hat daher eine höhere Temperatur als die Oberfläche. Daraus ergibt sich ein Temperaturverlauf, das invers zu der konventionellen Erwärmung ist, das bedeutet im Vergleich zur Erwärmung mit einem Heizpilz von außen nach innen zu der Erwärmung von innen nach außen mit einem Heizstab.

2.5 Amidine

Amidine leiten sich von den Säureamiden ab, wobei anstelle des O-Atoms der Säureamid-Gruppe die Imino-Gruppe steht. Bei der allgemeinen Strukturformel $R-C(=NH)-NH_2$ sind alle drei Wasserstoffatome durch Organyl-Reste ersetzbar. Das einfachste stabile Amidin ist Acetamidin (s. Abbildung 2-7), das von der Essigsäure abgeleitet ist.

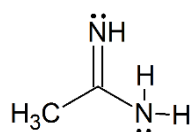


Abbildung 2-7: Struktur von Acetamidin.

Die Darstellung von Acetamidin-hydrochlorid gelingt durch Einwirkung von wasserfreiem Ammoniak auf die Imidoester-hydrochloride (Pinner-Reaktion, s. Abbildung 2-8).

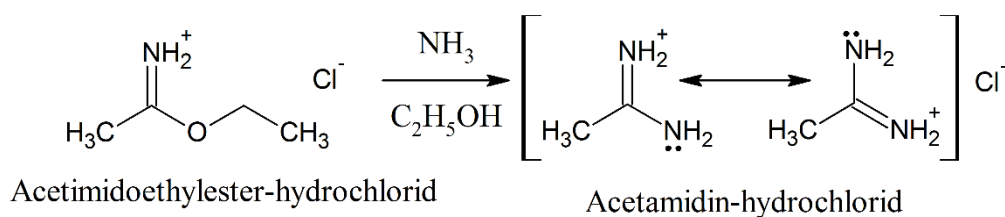


Abbildung 2-8: Darstellung von Acetamidin-hydrochlorid durch ein Pinnersalz.

In Sonderfällen lassen sich Amidine direkt durch Wasserabspaltung in Xylen unter dem Einfluss von p-Toluensulfonsäure aus geeigneten Carbonsäureamiden (s. Abbildung 2-9) darstellen.

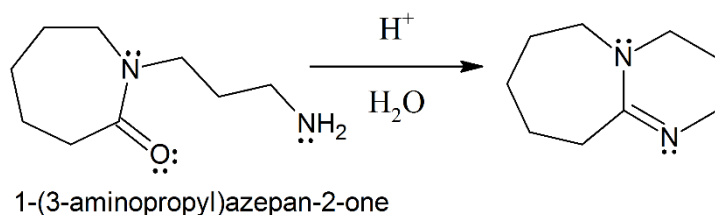


Abbildung 2-9: Darstellung von DBU durch N-(3-Amino-propyl)-ε-caprolactam.

Besonders raumfüllende nicht-nukleophile Basen sind z.B. 1,5-Diazabicyclo-[4.3.0]-non-5-en (**DBN**) und 1,8-Diazabicyclo-[5.4.0]-undec-7-en (**DBU**). Die beiden genannten bicyclischen Amidine ermöglichen als Reagenzien Eliminierungsreaktionen bei niedrigen Temperaturen z.B. die Dehalogenierung an empfindlichen Substraten. Amidine sind starke Basen, die jedoch meist nur als Salze beständig sind. Zu einem kleinen Teil aufgrund der stärkeren elektronenanziehenden Wirkung des sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffs, viel mehr kommt diese Beständigkeit aufgrund des konjugativen Effekts, wie in Abbildung 2-10 dargestellt, zustande:

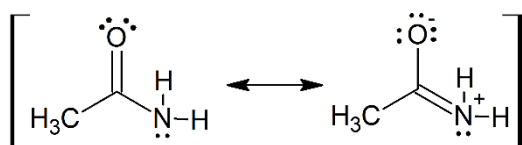


Abbildung 2-10: Konjugativer Effekt bei Acetamid.

Wird ein Stickstoffatom mit zwei $>C=O$ -Gruppen verknüpft, so ist das resultierende Imid keineswegs mehr basisch. Imide sind oft stark sauer, so dass sie, wie z.B. Phthalimid (s. Abbildung 2-11), Alkalisalze bilden:

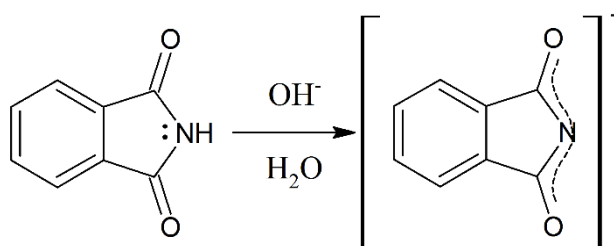


Abbildung 2-11: Delokalisierung am Beispiel des Phthalimidanions.

Ein Amidin, bei dem die Elektronendelokalisierung zu einem Anwachsen der Basenstärke führt, ist das Guanidin $HN=C(NH_2)_2$. Sowohl die neutrale Verbindung als auch das daraus durch Protonierung gebildete Kation (Guanidinium, Gdm^+) sind durch Delokalisierung stabilisiert, wie in Abbildung 2-12 dargestellt ist.

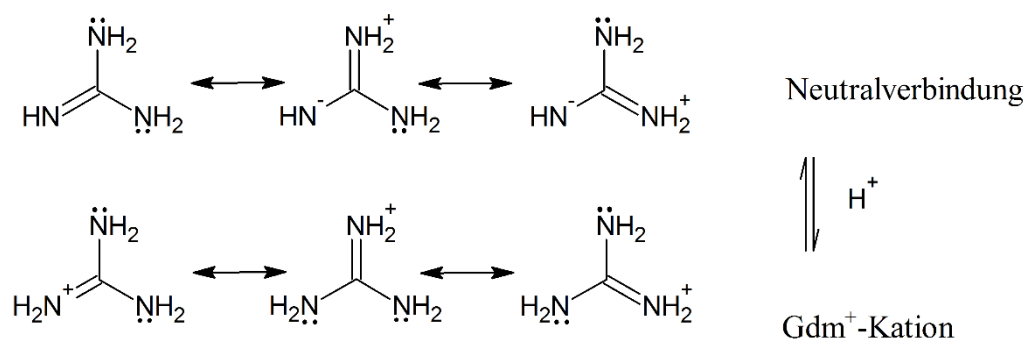


Abbildung 2-12: Delokalisierung bei Guanidin und Guanidinium.

Im Kation ist die positive Ladung durch den Beitrag der genau gleichwertigen Grenzstrukturen mit gleicher Energie symmetrisch verteilt. Im Neutramolekül, bei dem zwei der mesomeren Grenzstrukturen eine Ladungstrennung erfordern, ist eine Delokalisierung von gleicher Wirksamkeit nicht möglich. Daher ist das Kation stärker stabilisiert als die neutrale Verbindung, die Protonierung ist energetisch sehr begünstigt und Guanidin ist dadurch eine starke Base. Eine vergleichbare Situation findet sich im Allgemeinen bei Amidinen (s. Abbildung 2-13):

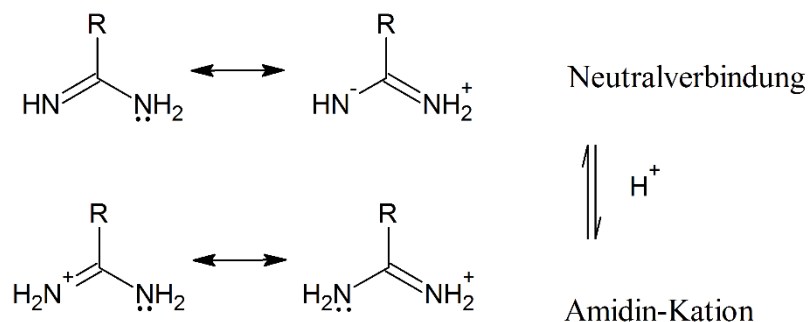


Abbildung 2-13: Stabilisierung von Amidin-Kationen.

Die Ladungsdelokalisierung in einem Kation ist nicht so ausgeprägt wie bei einem Guanidinium-Kation, aber Acetamidin $\text{CH}_3\text{C}(=\text{NH})\text{NH}_2$ ($\text{pK}_s \sim 12,4$ ^[19]) ist dennoch eine wesentlich stärkere Base als Ethylamin $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ ($\text{pK}_s \sim 10,5$ ^[20]).

2.5.1 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en

DBU ist ein Amidin und gehört zu den nicht-nukleophilen Basen. Durch diese Eigenschaft ist DBU ein wichtiges Werkzeug für die präparative Chemie. DBU ist eine sehr starke nicht-nukleophile Base mit einem $\text{pK}_s \sim 11,3$.

DBU findet Anwendung als:

- Vernetzer von Epoxiden,
- Schutzmittel in der Synthese von Cephlasporin,
- Reinigungsmittel zusammen mit Trimethylbenzen in der Synthese von Fullerenen,
- Katalysator bei der Synthese von Polyurethanen,
- Komplexbildner Ligand,
- Nicht-nukleophile Base.

Es wird zudem in der CO_2 -Chemie verwendet, um mit CO_2 und Ketonen β -Ketocarboxylate zu bilden (s. Abbildung 2-14).

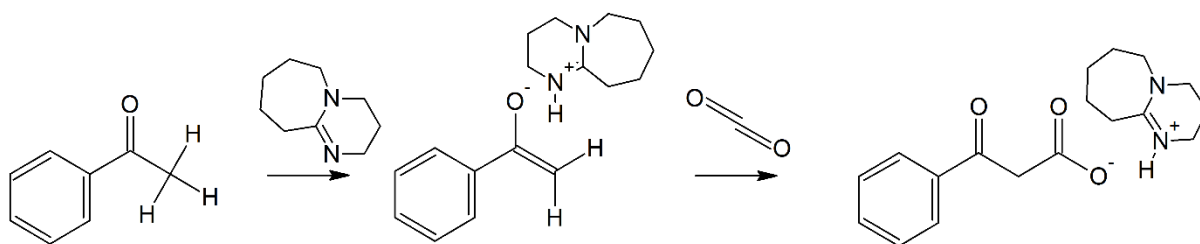


Abbildung 2-14: Bildung eines β -Ketocarboxylats durch CO_2 , DBU und Acetophenon.

DBU reagiert nur bei Anwesenheit von H_2O mit CO_2 (s. Abbildung 2-15), obwohl ein zwitterionischer Zustand in der Literatur erwähnt wird, konnte dieser nicht nachgewiesen werden^[21].

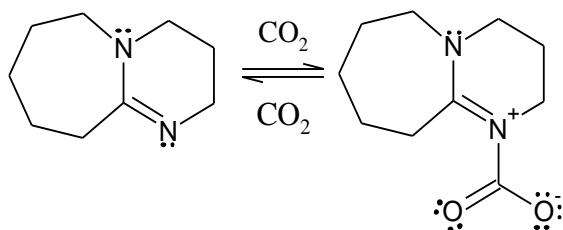


Abbildung 2-15: Mögliche Reaktion von DBU und CO_2 .

Andere Untersuchungen zeigten, dass DBU und CO_2 selbst unter Druck nicht miteinander reagieren. Ein Äquivalent H_2O und DBU reagieren mit CO_2 unverzüglich zu einem Hydrogencarbonat (s. Abbildung 2-16)^[1, 22].

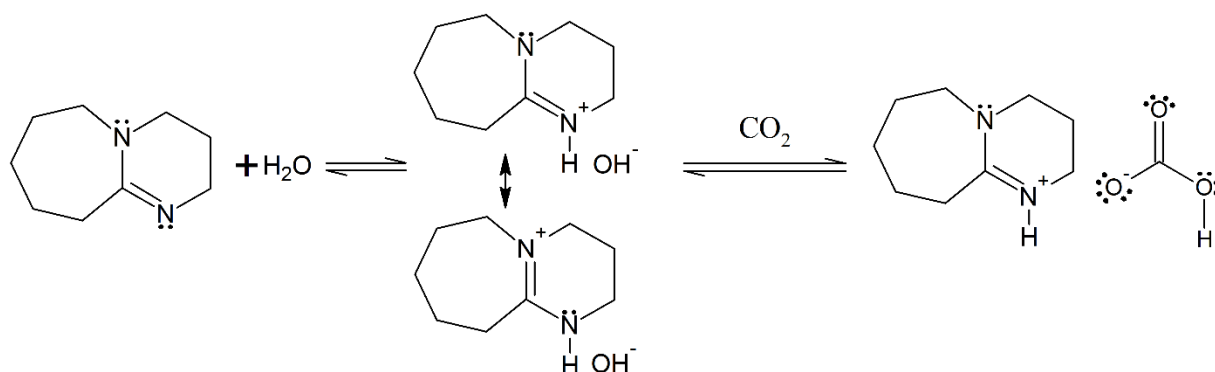


Abbildung 2-16: Reaktion von DBU/ H₂O und CO₂.

Da die konventionellen Gaswäscher mit H₂O als Lösungsmittel arbeiten, muss die Reaktion von DBU mit H₂O, wie in Abbildung 2-17 dargestellt, in einem sehr großen Überschuss bedacht werden. Dabei reagiert DBU mit H₂O unter einer Ringöffnung zu einem Lactam:

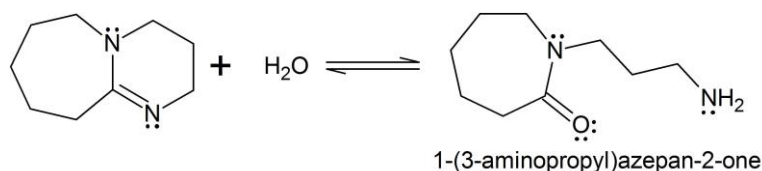


Abbildung 2-17: Ringöffnungsreaktion von DBU mit H₂O.

H₂O ist als demzufolge als Lösungsmittel problematisch. Zum einen kann das DBU ein Wassermolekül deprotonieren und es entsteht ein DBUH⁺ und OH⁻ und zum anderen unterliegt das DBU mit H₂O der Ringöffnungsreaktion. Beide Reaktionsprodukte können CO₂ aufnehmen. Im ersten Fall würde das entstandene Hydroxid CO₂ absorbieren und sich DBU-Hydrogencarbonat bilden. Der zweite Fall ist komplexer: entweder reagiert das gebildete Lactam mit einem weiteren Wassermolekül zu einem Ammoniumhydroxid-Salz und somit reagiert wieder ein Hydroxid mit CO₂ oder zwei Amine reagieren mit CO₂ zu einem Carbamat (s. Abbildung 2-18).

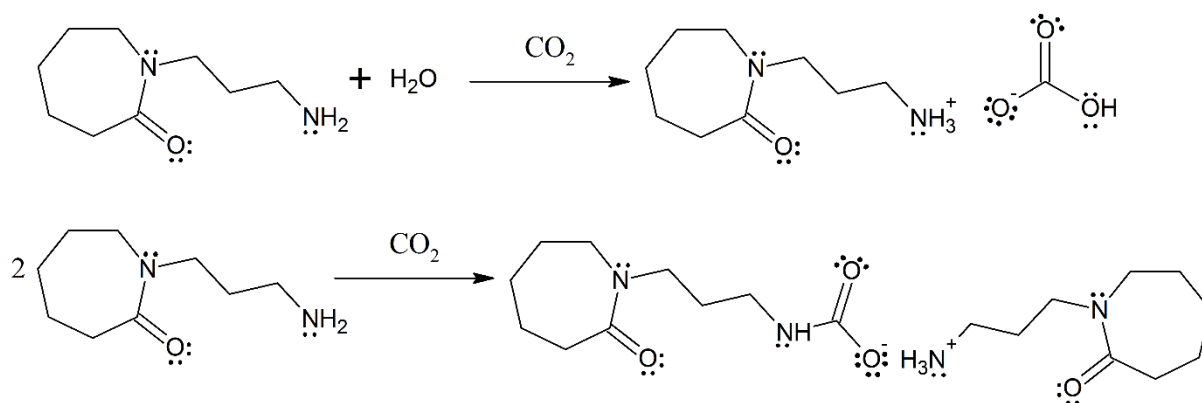


Abbildung 2-18: Mögliche Reaktion zwischen dem gebildeten Lactam und CO₂.

Das tertiäre Stickstoffatom ist aufgrund der benachbarten Carbonyl-Gruppe für eine nukleophile Reaktion gehemmt. Welche Reaktion bevorzugt wird, hängt maßgeblich von dem Gleichgewicht, wie in Abbildung 2-19, dargestellt zwischen Lactam und H₂O ab:

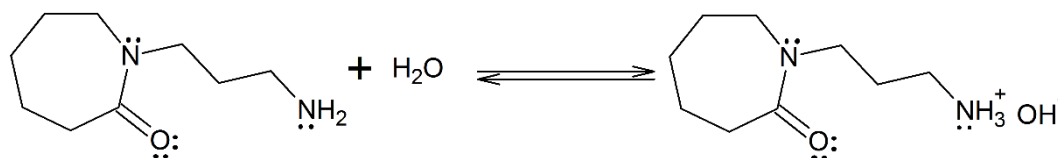


Abbildung 2-19: Protonierung der Aminogruppe im Lactam.

Liegt das Gleichgewicht, wie bei Monoethanolamin, auf der Aminseite, so wird das CO₂-Addukt überwiegend ein Carbamat sein. Wenn das Gleichgewicht auf der protonierten Lactamseite liegt, bildet es ein Hydrogencarbonat aus. Beide Varianten sind wahrscheinlich in der Lage CO₂ zu absorbieren, jedoch sind diese Verbindungen nicht Gegenstand dieser Arbeit und wurde nicht weiter untersucht.

Um diese Ringöffnung zu vermeiden, ist es daher notwendig eine Alternative zu dem Lösungsmittel H₂O zu finden. Wasserfreie CO₂-Absorber können da Anwendung finden, wo es keine große Wasserkonzentration in der Gasphase gibt. Dies wäre der Fall bei der Aufreinigung von

- Grubengase,
- Biogasen,
- Erdgas,
- Aufreinigung von wasserverunreinigten Gasen, wie CO₂.

Der Effekt, dass CO₂, H₂O und DBU als ein DBU-Hydrogencarbonat ausfallen, kann sich bei der Aufreinigung von Kohlenstoffdioxidgasen, die noch H₂O enthalten und dadurch eine

Korrosion der Gasleitungen verursachen, zu Nutze gemacht werden oder um hochreines CO₂ wie für den medizinischen Gebrauch zur Verfügung zu stellen.

Die Arbeitsgruppe um Heldebrandt hat verschiedene Untersuchungen bezüglich der Reaktion von Amidin- und Guanidinderivaten mit Kohlenstoffdioxid durchgeführt^[21, 23, 24, 25]. Sie kommt zu der Erkenntnis, dass diese Stoffe als Absorptionsmittel Potenzial haben, heben aber hervor, dass ihrer Ansicht nach die Alkanolamidine und Alkanolguanidine am effektivsten sind. Die Arbeitsgruppe hat das Absorptionsverhalten von jeweiligen Absorbersystemen bei ~7 bar untersucht und dabei stets ein 1:1-Gemisch aus DBU und dem getesteten Alkohol verwendet.

In der vorliegenden Arbeit wird im Unterschied das Absorptions- und Desorptionsverhalten bei Umgebungsdruck und dem jeweiligen Alkohol als Lösungsmittel untersucht. Dabei wird das DBU den entsprechenden Alkohol deprotonieren und ein entsprechendes DBUH⁺-Alkoholat bilden. Dieses nukleophile Alkoholat reagiert mit dem CO₂ zu einem Monoalkylcarbonat (s. Abbildung 2-20).

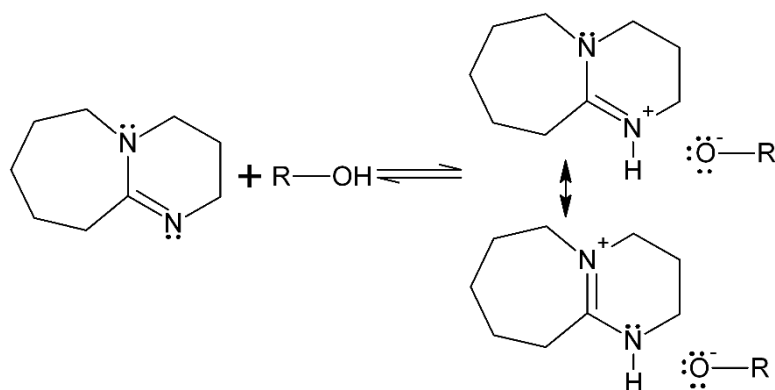


Abbildung 2-20: Stabilisierung eines DBUH⁺-Alkoholats.

Die Kinetik der CO₂-Absorption dieser Systeme ist dem der OH⁻-Wäscher (z.B. Kalkwäscher) sehr ähnlich, da kein großer Unterschied zwischen der Reaktivität von Hydroxidionen und Alkoholaten besteht. Somit ist zu erwarten, dass die Absorptionsrate geringer als die der Aminwäscher ist.

2.5.2 Guanidin

Guanidin ist eine Verbindung an der Grenze zwischen anorganischer und organischer Chemie und kann als das Stickstoffanaloge zur Kohlensäure aufgefasst werden. Guanidin (Iminharnstoff) findet sich im Saft der Zuckerrübe und im Samen der Wicken. Es wurde von Strecker 1861 beim oxidativen Abbau des im Guano vorkommenden Guanins zum ersten Mal synthetisiert, dessen Struktur konnte jedoch erst 2009 endgültig geklärt werden^[23]. Guanidin

ist eine der stärksten organischen Basen ($pK_s \sim 13,7$ ^[24]) und ist vergleichbar basisch wie ein Alkalihydroxid. Guanidin stellt eine wichtige Unterstruktur von vielen biologischen Verbindungen dar (z.B.: Guanin und Arginin). Die hohe Reaktivität des Guanidins und die große Stabilität des Guanidinium-Ions (**Gdm⁺-Ions**) sind noch nicht vollständig geklärt. Ein diskutierter Vorschlag ist die größere Mesomeriestabilisierung des Gdm⁺-Ions gegenüber der freien Base. Guanidin ist nicht cyclisch und besitzt 6 π -Elektronen, die delokalisiert werden. Dies führte zu dem Konzept der Y-Aromatizität bei Guanidin, wie in Abbildung 2-21 dargestellt ^[25, 26].

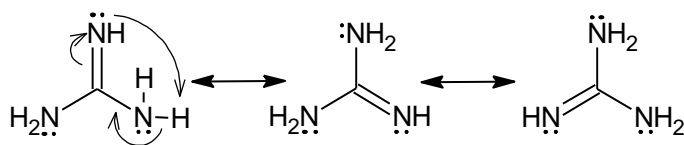


Abbildung 2-21: Y-Atomizität bei Guanidin.

Ein anderes Konzept sieht in den zahlreichen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Gdm⁺ und den Wassermolekülen die Ursache für die hohe Stabilität. Guanidinium erweist sich, wie in Abbildung 2-12 dargestellt, aufgrund seiner Mesomerie als besonders energiearm. Röntgenstrukturanalysen haben ergeben, dass die drei NH₂-Gruppen völlig symmetrisch angeordnet und vom zentralen C-Atom gleich weit entfernt sind; die Länge der C-N-Bindung beträgt 118 pm ^[27].

Guanidin kann durch Erhitzen von Cyanamid oder Dicyandiamid dargestellt werden (s. Abbildung 2-22).

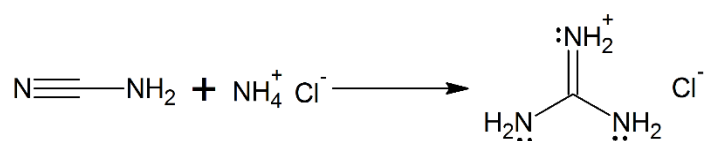


Abbildung 2-22: Darstellung von Guanidin durch Cyanamid.

Technisch wird Guanidin als Nitrat aus Dicyandiamid und Ammoniumnitrat synthetisiert (s. Abbildung 2-23).

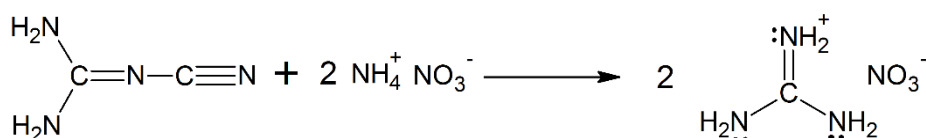


Abbildung 2-23: Darstellung von Guanidin aus Dicyandiamid und Ammoniumnitrat.

Bei der Einwirkung von kalter konzentrierter Schwefelsäure auf Guanidiniumnitrat entsteht Nitroguanidin (s. Abbildung 2-24):

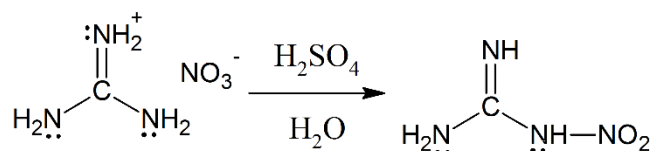


Abbildung 2-24: Darstellung von Nitroguanidin.

Es ist explosiv und wird als Komponente bei Sprengstoffen verwendet. Durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig geht es in Aminoguanidin über. Biologisch wichtige Guanidinderivate sind L(+)-Arginin (s. Abbildung 2-25), Kreatin und Kreatinin. L(+)-Arginin (α -Amino- δ -guanidinio-valeriansäure) ist ein Baustein der Proteine ^[28].

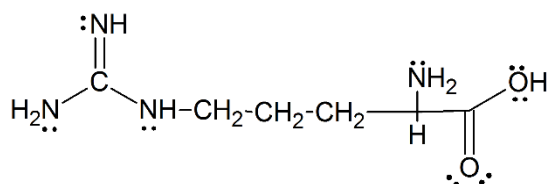
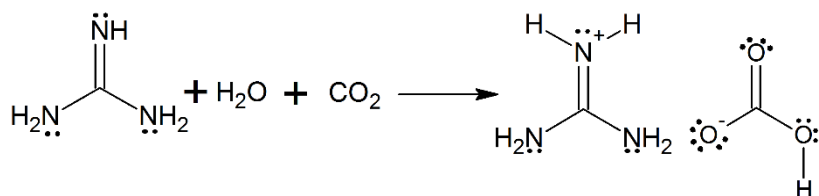


Abbildung 2-25: Struktur von L(+)-Arginin.

Guanidin ist in freier Form nur schwer zu isolieren und bildet Kristalle, die bei 50 °C schmelzen. An der Luft reagiert Guanidin sofort mit CO₂ und H₂O und bildet Guanidiniumhydrogencarbonat, wie in Abbildung 2-26 dargestellt ^[29]:


Abbildung 2-26: Bildung von Gdm⁺-hydrogencarbonat.

Guanidiniumhydrogencarbonat ist thermisch instabil und wandelt sich in Guanidiniumcarbonat und H₂O um (s. Abbildung 2-27).

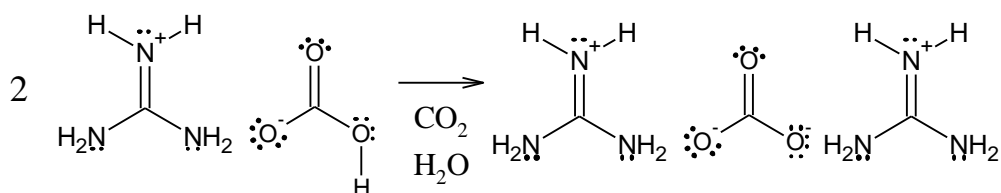
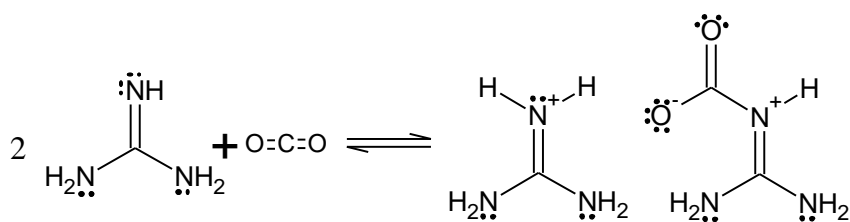


Abbildung 2-27: Umwandlung von Guanidiniumhydrogencarbonat zu Guanidiniumcarbonat.

Guanidin kann, analog wie MEA, CO₂, wie in Abbildung 2-28 beschrieben, reagieren:

Abbildung 2-28: Mögliche Reaktion von Guanidin mit CO₂.

Es würde sich dabei, analog zum Monoethanolamin, ein Carbamat bilden, aber aufgrund der hohen Reaktivität scheidet Guanidin als Absorber aus. Es kann nur unter großem Aufwand dargestellt werden. Deswegen ist es eine interessante Variante Guanidiniumhydroxid als alternativer Absorber zu untersuchen. Dabei muss von vornherein beachtet werden, dass ein möglicher kinetischer Vergleich mit dem Standard-Wäscher nicht möglich ist. Bei MEA reagiert das freie Elektronenpaar vom Stickstoffatom und bei dem Guanidinhydroxid-Wäscher reagiert das im Vergleich langsamere Hydroxid-Ion.

2.5.2.1 Guanidiniumsalze

Über Guanidiniumsalze finden sich in der Literatur viele verschiedene Artikel. So wurde das Leitfähigkeitsverhalten von Guanidinium-Chlorid, -Thiocyanat, -Sulfat und -Carbonat untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die Leitfähigkeit des Guanidinium-Kations ($\lambda_{Gdm^+}^\circ = 51,45 \frac{S \cdot cm^2}{mol}$) dem der Leitfähigkeit des Na-Kations ($\lambda_{Na^+}^\circ = 50,1 \frac{S \cdot cm^2}{mol}$) sehr ähnlich ist. Der hydrodynamische Radius (Stokes Radius) von Na-Kation ($r_{S,Na^+} = 183 \text{ pm}$) ist mit dem von Guanidinium-Kation ($r_{S,Gdm^+} = 178 \text{ pm}$) fast identisch, wobei die reinen Ionenradien $r_{Na^+} = 102 \text{ pm}$ und $r_{Gdm^+} = 250 \text{ pm}$ betragen. Die Arbeitsgruppe von Hunger begründet dies mit der Hydratationshülle der beiden Kationen. Diese ist bei Na⁺ stark gebunden und trägt zum hydrodynamischen Radius bei^[30]. Beim Guanidinium⁺ ist die Hydratationshülle nur sehr schwach gebunden und trägt nicht zum hydrodynamischen Radius bei. Während einwertige Gdm-Salze keine Tendenz zur Aggregatbildung zeigen, wurde bei zweiwertigen Salze eine leichte Tendenz zu solchen Aggregaten festgestellt.

Cooper et al. untersuchten die Hydratation von Guanidinium und dessen Clusterbildung^[31]. Sie kamen zu dem Schluss, dass die scheinbare Hydrophobie unter- und oberhalb der Ebene des Ions, trotz der Partialladung am Kohlenstoff, durch die geringe Orbitaldichte um das Kohlenstoffatom begründet sei. Diese hydrophobe Oberfläche kann mit den aromatischen oder nichtpolaren Gruppen eines Proteins interagieren. Im Gegensatz dazu neigt es dazu, äquatoriale Wasserstoffbrückenbindungen mit H₂O auszubilden und diese Tensid-ähnlichen Eigenschaften unterstützen die Denaturierung von Proteinen. Die Arbeitsgruppe untersuchte die Struktur von

wässrigen Guanidiniumchlorid-Lösungen und kamen zu dem Schluss, dass Gdm^+ -Ionen zu einer Clusterbildung neigen, wobei überwiegend eine Paarbildung stattfindet, höhere Strukturen seien aber auch möglich.

Diese Paarbildung wird auch bei der Untersuchung von Guanidiniumcarbonat zwischen Gdm^+ und dem CO_3^{2-} festgestellt, jedoch ist dieser Effekt bei Guanidiniumchlorid-Lösungen nicht zu beobachten^[32]. Das Chlorid-Ion orientiert sich äquatorial und nicht wie das Carbonat in einer „Sandwich-ähnlichen“ Struktur in der Ebene zwischen zwei Guanidinium-Kationen. Guanidinium-ähnliche Anionen scheinen diese Paarbildung mit einzugehen.

Den Einfluss der Hydratationsstruktur Guanidinium- und Thiocyanat-Ionen hat die Arbeitsgruppe um Mason untersucht^[33]. Sie kamen dabei zu der Erkenntnis, dass die Hydrathülle bei Gdm^+ -Ionen schwächer gebunden seien, als bei anderen Kationen oder Anionen. Die Hydratation von einfachen Elektrolyten wird von der Ladungsdichte bestimmt, je größer die Ladungsdichte, umso strukturierter/geordneter ist dessen Umgebung (Solvathülle). Gdm^+ hat eine relativ geringe Ladungsdichte, deutlich geringer als Cl^- , welches als schwach hydratisiert betrachtet wird. Deswegen kann das Gdm^+ -Kation als schwach hydratisiert angesehen werden. Ein weiterer Grund liegt in der Natur der Wasserstoffbindung des Guanidiniums. Das Gdm^+ -Ion kann bis zu sechs solcher Bindungen aufbauen, aber es bildet nur maximal drei davon aus. Die $\text{NH}\cdots\text{O}$ Wasserstoffbrückenbindung ($\sim 10 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$) hat ungefähr die halbe Bindungsenergie wie die der $\text{OH}\cdots\text{O}$ Wasserstoffbrückenbindung ($25 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$). Dadurch kann erwartet werden, dass jede Wasserstoffbrückenbindung schwächer und geringer strukturiert sein wird.

Des Weiteren konnte durch die Arbeitsgruppe von Wernerson festgestellt werden, dass Guanidinium-Ionen sich in wässrigen Lösungen zur Wasseroberfläche ausrichten^[34]. Die Autoren stellten in ihren Untersuchungen fest, dass die Gdm^+ -Ionen sich in wässriger Lösung nicht homogen verteilen, sondern sich vermehrt zur Wasseroberfläche orientieren.

Im Beilsteins Handbuch für Organische Chemie finden sich zu Guanidin und seinen Derivaten einige Verweise. Es wurde eine Recherche zu den Zielmolekülen Guanidin, Guanidiniumcarbonat, Guanidiniumhydroxid und Guanidiniumhydrogencarbonat durchgeführt.

- „Beim Erhitzen von Guanidincarbonat lässt sich neben der Bildung von Ammoniak und Melamin auch die Entstehung von Cyanamid nachweisen. Bei Einwirkung von salpetriger Säure auf Guanidincarbonat oder Guanidinnitrit bei 14-16 °C findet in

Gegenwart von Essigsäure fast keine, in Gegenwart von verdünnten Mineralsäuren praktisch eine quantitative Stickstoffabspaltung statt ^[35].“

- „Guanidin zersetzt sich mit alkalischer Hypochlorit-Lösung sofort und färbt sich dabei tiefgelb, dann orangerot. Bei kurzem Behandeln des Carbonats mit überschüssigem Natriumnitrit in verdünnter Schwefelsäure in der Kälte bildet sich Nitrosoguanidin. Beim Erhitzen von 4-5 Teilen Harnstoff mit 2 Teilen Guanidincarbonat auf 150-160 °C zur dickbreiigen Konsistenz, so bildet sich Melanurensäure. Erhitzt man gleiche Teile Harnstoff und Guanidincarbonat bis zum Nachlassen der Gasentwicklung und darauf noch 1-2 Stunden auf 160-170 °C, so erhält man Diguanylbüret. Kohlensaures Guanidin wird durch konz. wäßr. Chromsäure-Lösung in der Kälte momentan zerstört. Bei der Einwirkung von Natriumhypobromit auf kohlensaures oder salzsaures Guanidin werden 2/3 des Stickstoffs als Gas entwickelt, ferner treten Ameisensäure und Cyansäure auf. Bei der Einwirkung einer wäßr. Chlorkalk-Lösung auf kohlensaures Guanidin, das in wenig Essig gelöst ist, entsteht Chlorguanidin. Bei Einwirkung von 1 Mol-Gew. Brom auf 1 Mol-Gew. Brom kohlensaures Guanidin entsteht Bromguanidin; bringt man 3 Mol-Gew. Brom mit 1 Mol-Gew. kohlensaures Guanidin zusammen, fügt Wasser hinzu und trennt das ausfallende Öl sofort von der wäßr. Flüssigkeit, so erhält man die Verbindung $\text{CH}_5\text{N}_3 + \text{HBr} + \text{Br}_2$. Beim Erhitzen des kohlensauren Guanidins mit alkoholischem Kali entsteht Kaliumcyanat. Beim Erhitzen von kohlensaurem Guanidin auf 180-190°C entstehen CO_2 , NH_3 , Melamin und etwas Melam. Guanidinnitrat wird beim Erhitzen in wässriger Lösung im Autoklaven auf 165 °C zu Harnstoff und Ammoniumnitrat hydrolysiert, bei 185 °C bilden sich reichliche Mengen Ammoniumcarbonat. Beim Erhitzen des Hydrochlorids oder Hydrojodids mit 33 %-iger absolut-alkoholischer Methylamin-Lösung auf 125-130 °C entsteht N-N'-N''-Tetramethyl-guanidin. Beim Erhitzen des Guanidinhydrochlorids während einiger Minuten auf 185 °C entsteht Biguanid. Guanidin wird von Bodenbakterien umgewandelt ^[36].“

Guanidiniumsalze sind chaotrope Agenzien und werden deswegen oft in der Biochemie zum Denaturieren von Proteinen verwendet.

- Guanidinhydroxid (**GdmOH**) (CAS: 64120-25-8)

In der Literatur findet sich zu Guanidiniumhydroxid, auch Guanidinhidrat oder Guanidinmonohydrat genannt, nur wenig. Die einzigen Verweise zu diesem Stoff finden sich in Patenten, die es als Inhaltsstoff für Haarglättmittel verwenden ^[37, 38]. Dort wird

Guanidiniumhydroxid durch das Mischen einer Emulsion von Guanidiniumcarbonat und Calciumhydroxid erzeugt, aber nicht weiter untersucht oder als Reinstoff dargestellt.

- Guanidiniumhydrogencarbonat (**GdmHCO₃**)

Wie **GdmOH**, wird das Hydrogencarbonat, auch **Guanidiniumbicarbonat** genannt, in der Literatur **nur als Intermediat erwähnt**. Guanidiniumhydrogencarbonat (**GdmHCO₃**) findet in einer Anleitung zur Herstellung von Guanidiniumcarbonat (**Gdm₂CO₃**) Erwähnung und im Lehrbuch der Organischen Chemie von Beyer und Walter findet sich die Reaktion von Guanidin mit H₂O und CO₂. **Es gibt einen Artikel in dem die Synthese von GdmHCO₃ erwähnt wird, jedoch konnte GdmHCO₃ nicht auf dem aufgezeigten Weg synthetisiert werden** ^[39]. Dabei wurde in einer 1 molaren Guanidiniumcarbonat-Lösung CO₂ eingeleitet, bis sich der pH-Wert auf 7-10 eingestellt hat. Die Kristalle bildeten sich dabei unter einer CO₂-Atmosphäre. Die Arbeitsgruppe hat **kristallographische Untersuchungen** zu Guanidiniumhydrogencarbonat durchgeführt.

3 Zielsetzung

Die Hauptziele der vorliegenden Arbeit sind:

- Die thermodynamische Untersuchung alternativer Waschmittel zur CO₂-Abtrennung auf der Basis ausgewählter Amidine sowie deren Bewertung im Vergleich zu etablierten Systemen.

Für die Einschätzung der zu untersuchenden Waschmittel sind folgende Arbeiten durchzuführen:

- Die Charakterisierung der Waschmittellösungen hinsichtlich der CO₂-Aufnahmekapazität und Rezyklierbarkeit.
- Die Charakterisierung der Waschmittellösungen hinsichtlich Dichte, kinematische und dynamische Viskosität.
- Die Charakterisierung der Waschmittel durch ein mikrowellenunterstütztes System hinsichtlich Desorptionstemperaturen, Umsätze der Absorption und Desorption.
- Der Vergleich der Waschmittellösungen mit der Referenzwaschmittellösung Monoethanolamin/H₂O (MEA/H₂O).

Im Fokus dieser Arbeit stehen zwei Amidine (**DBU** und **GdmOH**). Guanidin ist zu reaktiv und deswegen wird das Guanidiniumhydroxid untersucht. Beide Verbindungen weisen eine geringere innere Energie im Vergleich zur Referenz MEA auf und somit sollte das jeweilige CO₂-Addukt ebenfalls im Vergleich zur Referenz-Waschlösung (MEA/H₂O) eine geringere innere Energie aufweisen.

Die Verwendung des klassischen Lösungsmittels H₂O kann mit DBU nicht erfolgen, da DBU mit H₂O unter einer Ringöffnung reagiert. Deswegen werden verschiedene Alkohole verwendet. Das hat den Vorteil, dass sich ein DBU-Alkoholat bildet und das so entstandene Alkoholat mit CO₂ reagiert. Ein weiterer nicht zu vernachlässigender Aspekt ist die geringere Wärmekapazität der Alkohole gegenüber H₂O. Da bei der Desorption das Lösungsmittel mit aufgeheizt werden muss, hat die Wärmekapazität einen direkten Einfluss auf die benötigte Wärmemenge der Desorption. Durch die Verwendung von Alkoholen wird somit erwartet, dass die benötigte Menge an Wärmeenergie reduziert wird.

Guanidiniumhydroxid kann mit H₂O als Lösungsmittel verwendet werden, das Hydroxid reagiert mit CO₂ zu einem Guanidiniumhydrogencarbonat (GdmHCO₃) und je nach pH-Wert zu Guanidiniumcarbonat (Gdm₂CO₃). Hydrogencarbonate zerfallen bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen (Natriumhydrogencarbonat: ~ 50 °C, Natriumcarbonat: ~ 1600 °C,

Carbamate: $\sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ (MEACO), weshalb davon ausgegangen werden kann, dass die Bildung und die Desorption von Guanidiniumhydrogencarbonat einen energetischen Vorteil in der CO_2 -Gaswäsche bringt.

Die Verbindungen GdmOH und GdmHCO_3 sind keine gut untersuchten Stoffe. Guanidiniumhydrogencarbonat wird nur als Intermediat erwähnt. Wenn bei den Untersuchungen Daten oder Synthesewege für diese beiden Stoffe ermittelt werden können ist, wäre dies definitiv von Nutzen, aber nicht das Ziel dieser Arbeit.

Bei den Mikrowellenanalysen handelt es sich um ein Mikrowellensystem mit einem abgeschlossenen dichten Probengefäß, bei dem kontinuierlich die Temperatur und der Druck gegen die Zeit aufgenommen werden. Alle Messungen werden über die Änderung der Temperatur gesteuert. **Die Temperatur wird vorgegeben und das Mikrowellensystem steuert automatisch die eingetragene Menge an Energie, um die Waschlösung auf die programmierte Temperatur zu erwärmen.** Daraus resultiert eine Analyse, in der die Abhängigkeit des Drucks über die Temperatur, die beginnende Desorption des Addukts und dessen Temperatur und die Absorptionsfunktion abgelesen werden können. Die beginnende Desorption ist an dem erhöhten Druckaufbau zu erkennen, dabei muss immer der Partialdruck des Lösungsmittels und des Absorbers bedacht werden. In der Abkühlphase wird das freigesetzte Kohlenstoffdioxid wieder durch das Absorptionsmittel resorbiert. Die ATR-FT-IR-Messungen werden zur Strukturaufklärung benötigt. Die UV-Vis-Messungen könnten bei einer geeigneten Analysenmethode neben Strukturaufklärung auch kinetische Messdaten generieren. Dichte und Viskosität sind zwei wichtige Daten, die für spätere Prozesse z.B. bei prozesskontrollierten Pilotanlagen wichtige Prozessparameter und wichtige Information im Vorfeld darstellen.

4 Experimentelles

4.1 Durchführung und Aufbau

4.1.1 Versuche mit Monoethanolamin

Die Versuche wurden stets von einer wässrigen 30 m%-igen MEA-Waschlösung ausgehend gleich durchgeführt. Die Waschlösung wurde in einer temperierbaren Rückflussapparatur mit einem Rührwal (200 rpm) gegeben und mit CO₂ bei 20 °C begast. Der Flowmeter wurde auf 75 ml/min eingestellt, was einen geringen und trotzdem noch einen stabilen niedrigen Gasstrom garantiert. Reines MEACO wurde dabei durch den Syntheseweg in der Arbeit von S. Doedt ^[40] dargestellt. Dabei wurde MEA mit Diethylenglykolmonobutylether gemischt und mit CO₂ begast. Dabei bilden sich zwei Phasen, wobei die untere Phase eine hochreine Phase des Carbamats bildet. Durch Ausschütteln mit Methanol wurde dann das reine MEACO dargestellt.

4.1.2 Versuche mit DBU

Die Versuche wurden stets von einer 10 m%-igen DBU-Waschlösung ausgehend gleich durchgeführt. Die verwendeten Alkohole wurden vorher aufgereinigt, sodass diese nur geringe Mengen an H₂O enthielten (mittels Na₂SO₄). Die Waschlösung wurde in einer temperierbaren Rückflussapparatur mit einem Rührwal (200 rpm) gegeben und mit CO₂ bei 20 °C bis zur Sättigung begast. Der Flowmeter wurde wie bei der Referenzwaschlösung auf 75 ml/min eingestellt, was einen geringen und trotzdem noch einen stabilen Gasstrom garantiert. Das eingesetzte DBU wurde **vollständig** zu **DBU-Monoalkylcarbonat** umgesetzt.

Da die Versuche mit DBU in Alkoholen durchgeführt werden, wurden keine potentiometrischen oder konduktometrischen Untersuchungen durchgeführt. Die Tabelle 4-1 gibt eine Übersicht über die spezifischen Wärmekapazitäten der verwendeten Alkohole und H₂O. Die spezifische Wärmekapazität von Alkoholen sind $\approx 2 \frac{J}{kg \cdot K}$ geringer als die der von H₂O. Deswegen ist die Annahme, dass alkoholbasierte Waschlösungen mit weniger Energieaufwand regeneriert werden können, ersichtlich.

Tabelle 4-1: Auflistung der spezifischen Wärmekapazitäten der Lösungsmittel.

Lösungsmittel	Spezifische Wärmekapazität [J/kg*K]
Ethanol	2,5
Isopropanol	2,7
Isobutanol	2,5

Lösungsmittel	Spezifische Wärmekapazität [J/kg*K]
n-Hexanol	2,4
Cyclohexanol	2,1
n-Oktanol	2,4
H ₂ O	4,2

4.1.3 Versuche mit Guanidiniumhydroxid

Die Versuche wurden stets mit einer 10 m%-igen GdmOH-Waschlösung durchgeführt. Die Waschlösung wurde in einer temperierbaren Rückflussapparatur mit einem Rührwal (200 rpm) gegeben und mit CO₂ bei 20 °C bis zur Sättigung begast. Der Flowmeter wurde wie bei der Referenzwaschlösung auf 75 ml/min eingestellt. Das eingesetzte GdmOH wurde **vollständig** zum **Hydrogencarbonat** umgesetzt. Es konnten Kristalle des Guanidiniumhydrogencarbonats durch Zugabe von Aceton zu einer beladenen Waschlösung präzipitiert werden. Das GdmHCO₃-Salz wandelte sich langsam unter CO₂-Abgabe zum Gdm₂CO₃ um, weshalb es gekühlt gelagert wurde.

4.1.3.1 Darstellung von Guanidiniumhydroxid durch Calciumoxid und Guanidiniumcarbonat

Der Grundgedanke, aus Ca(OH)₂ und Gdm₂CO₃ die Waschlösung Guanidiniumhydroxid herzustellen (vgl. Kap. 2.5.2), wurde in dieser Arbeit aufgenommen (s. Abbildung 4-1). Der Syntheseweg war einfach, eine Ca(OH)₂-Lösung wurde in einem Mehrhalskolben vorgelegt und die Guanidiniumcarbonat-Lösung unter starkem Rühren zugetropft. Die Lösungen wurden äquimolar abgestimmt und das präzipitierte CaCO₃ wurde nach Beendigung der Reaktion filtriert.

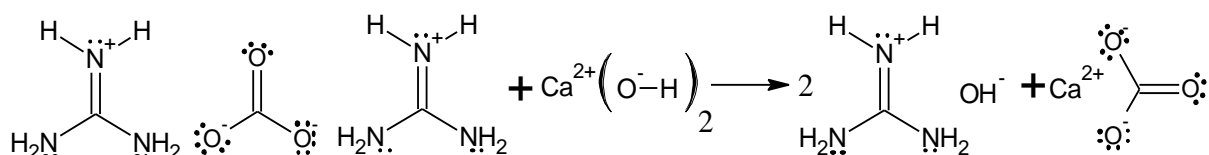


Abbildung 4-1: Umwandlung von Gdm₂CO₃ in GdmOH.

Zur Herstellung der Ca(OH)₂-Lösung wurde gebranntes CaCO₃ (T_{Brennen} ~ 800 °C) verwendet und danach im destillierten H₂O zu Ca(OH)₂ umgewandelt. Um die Konzentration der Ca(OH)₂-Lösung zu bestimmen, wurden gravimetrisch die CO₂-Aufnahme und die

Konzentration bestimmt. Zu dieser $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung wurde die Gdm_2CO_3 -Lösung zugetropft, wobei das CaCO_3 präzipitiert. Um den Absorber GdmOH näher zu erfassen, wurde versucht, GdmOH als Reinstoff darzustellen. Die gängigen Verfahren führten jedoch zu keinem Ergebnis. Es wurde festgestellt, dass GdmOH bei Destillationen mit H_2O , Methanol, Ethanol und Isopropanol in der Vorlage als Gemisch mit dem jeweiligen Lösungsmittel wiederzufinden ist. Dieses Verhalten ist vergleichbar mit der Eigenschaft einiger Verbindungen wasserdampfloslich zu sein. Jedoch gibt es sehr große Unterschiede zu solchen Verbindungen, so sind diese in H_2O unlöslich, z.B. Öle und Aromaten. Herausgefunden wurde dies, indem wie oben beschrieben eine Guanidiniumhydroxid-Lösung hergestellt und im Anschluss destilliert wurde. Ziel war es Guanidiniumhydroxid entweder zu konzentrieren oder als Reinstoff darzustellen. Es konnte kein Salz isoliert oder eine höhere Konzentration bewirkt werden. Deswegen wurde die eingesetzte Lösung aus $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und Gdm_2CO_3 destilliert und eine Prüfmenge aus der Vorlage mit CO_2 begast und durch die Bestimmung des Massenzuwachses und anschließender Entfernung des Lösungsmittels H_2O die Konzentration der in der Vorlage vorhandenen Waschlösung bestimmt. Die auf diesem Wege isolierte Verbindung war Gdm_2CO_3 . Danach wurde rechnerisch die Konzentration bestimmt. Dieses Verfahren ist sehr genau und wurde mehrmals gravimetrisch überprüft. Es wurde sichergestellt, dass Gdm_2CO_3 diese oben genannte „Lösemittelflüchtigkeit“ nicht aufweist. Es ist dadurch ausgeschlossen, dass Gdm_2CO_3 vom Sumpf in die Vorlage transportiert wurde.

Die Beobachtung der „Wasserdampfloslichkeit“ kann nicht endgültig erklärt werden. In der Literatur finden sich jedoch Aufsätze, die sich mit Gdm^+ -Ionen und deren Orientierung zur Oberfläche beschäftigen. In diesem Artikel wurde festgestellt, dass es keine homoge Verteilung des gelösten Guanidiniumsalzes in der Lösung gibt, sondern die Ionen sich in Richtung der Wasseroberfläche orientieren.

Laut dem Lehrbuch Organische Chemie beginnt GdmHCO_3 ab $\sim 60^\circ\text{C}$ sich zu zersetzen und wandelt sich, wie in Abbildung 4-2 dargestellt, unter H_2O - und CO_2 -Abspaltung zu Guanidiniumcarbonat um ^[41]. Da Gdm_2CO_3 nicht weiter desorbiert und sich bei $\sim 198^\circ\text{C}$ zersetzt, ist ein anderer Weg der Desorption nötig. Zudem ist eine einfachere Darstellung von GdmOH erstrebenswert.

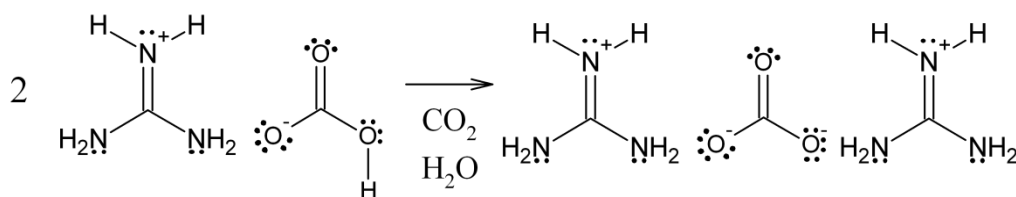


Abbildung 4-2: Umwandlung von GdmHCO_3 zu Gdm_2CO_3 .

Die Umwandlung von GdmHCO_3 in Gdm_2CO_3 konnte durch die oben genannte gravimetrische Bestimmung, nachgewiesen werden.

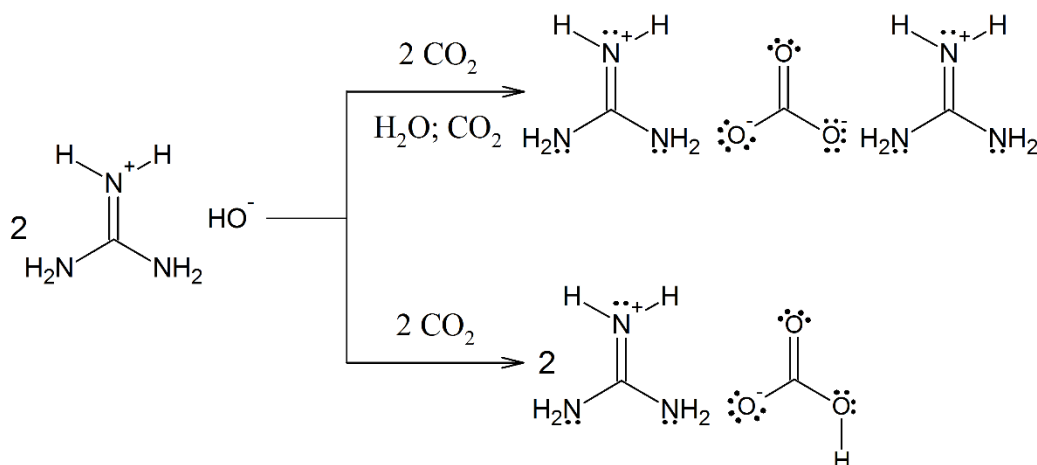
4.1.3.2 Darstellung durch Natriumhydroxid und Guanidiniumchlorid

Die Synthese von Guanidiniumhydroxid oder besser die Synthese einer Guanidiniumhydroxid-Lösung kann, wie bereits oben beschrieben, über Guanidiniumcarbonat und einer $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung erfolgen, jedoch gibt es einen **einfacheren** Weg zur Synthese einer GdmOH -Lösung. Dazu wurde eine äquimolare Menge GdmCl zu einer Natronlauge zugegeben und gerührt. Nachdem sich alle Bestandteile gelöst haben, wurde diese Lösung destilliert. Wie weiter oben schon erwähnt, wurde dadurch das GdmOH mit in die Vorlage transportiert und lag dort in der Waschlösung vor. Die Bestimmung der GdmOH -Konzentration wurde, wie oben beschrieben, stets gleich durchgeführt.

Dieser zweite Syntheseweg ist bis jetzt nicht in der Literatur beschrieben. Dieser Synthese stellt den einfachsten Weg dar, die gewünschte Guanidiniumwaschlösung darzustellen.

4.1.3.3 Nachweis von Guanidiniumhydroxid und Guanidiniumhydrogencarbonat

Zuerst stellte sich die Frage, wie eine Guanidiniumhydroxid-Lösung mit CO_2 reagiert. Entweder bildet sich ein Hydrogencarbonat oder ein Carbonat (s. Abbildung 4-3).

Abbildung 4-3: Mögliche Reaktionen von GdmOH mit CO_2 .

Dabei wird es zu unterschiedlichen Massenzuwächsen kommen. Bei einer 1:1 Reaktion (Bildung des Hydrogencarbonats) wird es dementsprechend eines Faktors von 1 bezogen auf die molare Konzentration des Absorbers bedeuten und bei einer 2:1 Reaktion (Bildung des Carbonats) wäre der Massenzuwachs nur das 0,5-fache der eingesetzten molaren Menge des Absorbers. Zudem ist der sich einstellende pH-Wert ein Indiz für die vorliegende Spezies. Wie in Abbildung 2-5 ersichtlich ist, liegen Carbonate bei hohen pH-Werten (ab 10,2) vor und der sich einstellende pH-Wert für die maximale Konzentration von Hydrogencarbonat liegt bei $\text{pH} \sim 8,4$. In Kapitel 5.3 wird über verschiedene Verfahren bewiesen, dass es sich bei dem Addukt von der Guanidin-Waschlösung und CO_2 um Guanidiniumhydrogencarbonat handelt. Die Analysen der potentiometrischen Verläufe, IR-Messungen, NMR, Elementaranalyse und die Bestimmung von Enthalpie, Entropie und Freie Gibbs Energie belegen dies.

4.1.4 Apparatur und Versuchsdurchführung für die CO_2 -Absorption

Vor Versuchsbeginn wurde die entsprechende Waschlösung angesetzt und die Leitfähigkeit (mittels Condi 197i, Fa. WTW GmbH), der pH-Wert (mittels pH 167i, Fa. WTW GmbH), die Dichte und die Viskosität gemessen. Danach wurden die Waschlösungen in einer temperierten Apparatur, siehe Abbildung 4-4, mit CO_2 begast. Nach Beendigung der Begasung wurden die Proben unter einem N_2 -Gasstrom 10 min gelagert, damit die Lösungen entgasen konnten. Der Massenzuwachs, die Leitfähigkeit und der pH-Wert wurden danach gemessen.

Sämtliche Begasungen wurden unter den gleichen Bedingungen durchgeführt, gleiche Eindringtiefe des CO_2 -Schlauches, gleiche Starttemperatur und gleicher Volumenstrom vom CO_2 . Die Wärmeeffekte beim Einströmen eines Gases in eine Flüssigkeit und der Absorption

von CO₂ wurden nicht weiter berücksichtigt, da es sich dabei um einen immanenten Fehler handelt und die Apparatur temperiert wurde.

Es wurden von jedem Versuch eine 50 ml-Rückstellprobe in einem Kühlschrank/Kühlfach bei -8 °C gelagert.

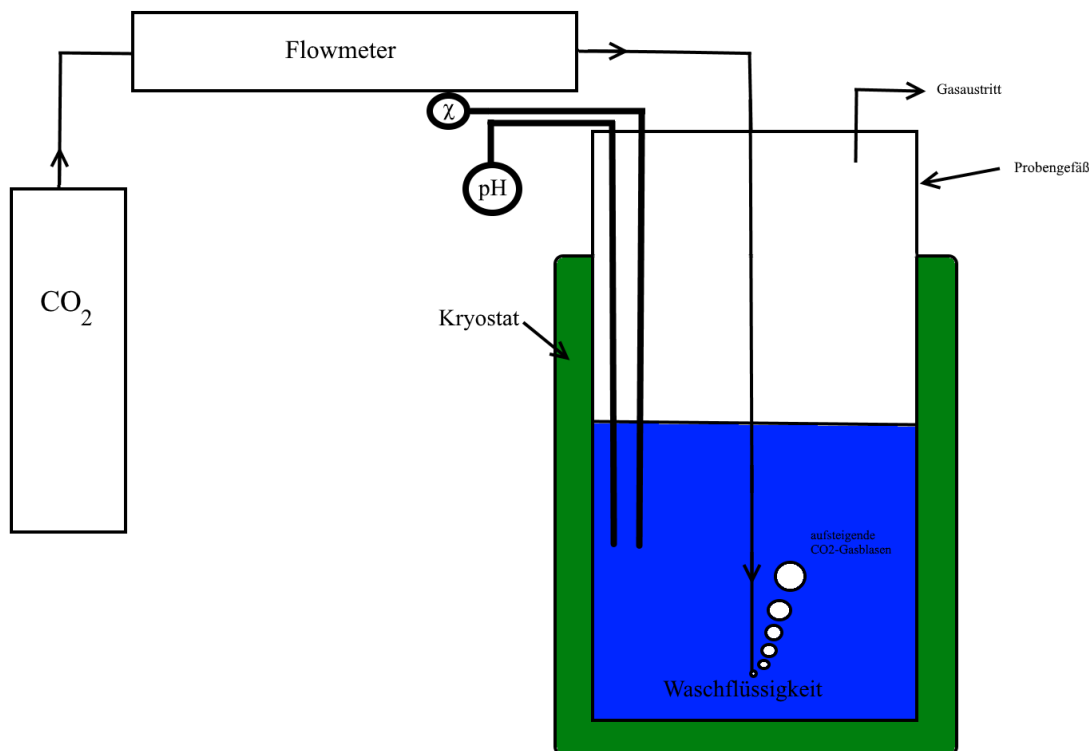


Abbildung 4-4: Prinzipieller Versuchsaufbau für die CO₂-Absorption.

4.1.4.1 Bestimmung des Massenzuwachses, der Leitfähigkeit und pH-Wert

Der Massenzuwachs ergibt sich als Differenz (siehe Formel 4-1) aus den ausgewogenen Anfangs- und Endmassen (nach Beendigung der Begasung).

$$\Delta m = m_{(Ende)} - m_{(Anfang)}$$

Formel 4-1

4.1.5 UV-Vis-Spektroskopie

Eine oft verwendete Analysenmethode ist die UV-Vis-Analyse, mit der Struktur- und Konzentrationsbestimmungen möglich sind. Die verschiedenen Atomgruppen absorbieren in den unterschiedlichen UV-Bereichen. So absorbieren Carbonyle bei ~ 280 nm, Carboxyle bei 210 nm und C-C-Doppelbindungen bei ~160 nm. Je nachdem, was in Nachbarschaft zu einer Atomgruppe steht, hat diese einen Einfluss auf den Absorptionsbereich. In Konjugation von C-

C-Doppelbindungen treten Verschiebungen zu den längeren Wellenlängen (bathochrome Verschiebung) auf, z.B. Acetaldehyd $\lambda_{\text{max.}} = 292 \text{ nm}$ (in Heptan) und Acrolein $\lambda_{\text{max.}} = 336 \text{ nm}$ (in Heptan). Dagegen wird eine Verschiebung zu kürzeren Wellenlängen gefunden, wenn eine Bindung zu einem Heteroatom vorliegt, welches ein Elektronenpaar zur Konjugation beisteuert, z.B. Acetaldehyd $\lambda_{\text{max.}} = 292 \text{ nm}$ (in H_2O), Essigsäure $\lambda_{\text{max.}} = 208 \text{ nm}$ (in Ethanol) und Acetamid $\lambda_{\text{max.}} = 205 \text{ nm}$ (in Methanol). In den vorgenannten Beispielen ist gut zu erkennen, dass nicht nur die Lage der Absorptionsbande sehr wichtig ist, sondern auch, dass das Lösungsmittel ebenfalls Einfluss auf die Lage der Absorptionsbande hat (positive / negative Solvatochromie) [28]. Zu einer gründlichen Verwertung von UV-Vis-Spektren zur Strukturaufklärung ist viel Erfahrung nötig, aber auch ohne Spezialkenntnisse kann die UV-Vis-Spektroskopie zu wichtige Aussagen über die Struktur führen, wie z.B. ob ein konjugiertes Bindungssystem vorliegt.

Deshalb wurde in dieser Arbeit versucht sowohl die Konzentration als auch die Struktur der Absorbate im Bereich von 200 – 800 nm zu bestimmen. Dazu wurde eine Apparatur mit Durchflussmesszelle, ein temperierbares Vorratsgefäß (Volumen 75 ml) und einer Pumpe (LC-8a, Shimadzu) aufgebaut. In das Vorratsgefäß konnte CO_2 eingeleitet werden, kontinuierlich wurden im Vorratsgefäß die Leitfähigkeit und der pH-Wert gemessen. Der Volumenstrom der Pumpe betrug 2 ml/min und die Waschlösung wurde mit 250 rpm durchmischt. Es sollte neben der Abnahme der Konzentration des Absorbers, die Zunahme der Konzentration des Addukts gemessen und zeitgleich der Verlauf der Leitfähigkeit und des pH-Werts gemessen werden. Es wurden vorab mehrere ähnliche Verbindungen gemessen.

4.1.6 Viskosität / Dichte

4.1.6.1 Grundlagen der Viskosität

Die Viskosität charakterisiert das Fließverhalten (= die innere Reibung) von Flüssigkeiten und Gasen. Befindet sich zwischen zwei planparallelen Platten ein fluides Medium, so erfordert das Verschieben der oberen Platte einen Kraftaufwand. Die direkt an die Platten angrenzenden Flüssigkeitsteilchen haften durch Adhäsionskräfte fest an der Oberfläche und damit nimmt die Flüssigkeitsschicht die Geschwindigkeit der bewegten benachbarten Platte an. Alle angrenzenden Schichten bleiben in zunehmenden Abstand zur bewegten Platte immer weiter zurück. Ursache dafür sind Kohäsionskräfte, die der gegenseitigen Verschiebung der einzelnen Schichten entgegenwirken.

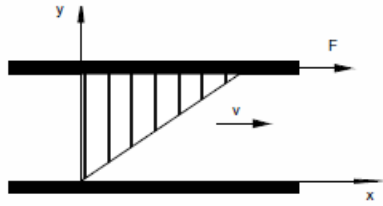


Abbildung 4-5: Laminare Strömung zwischen zwei Platten.

Die Flüssigkeit kommt im Spalt zum Fließen und bildet eine Schichtenströmung aus. Die Schubspannung τ (auch mit $\sigma_{1,2}$ bezeichnet) ist der Quotient aus der Kraft F und der Grenzfläche A der Flüssigkeit:

$$\tau = \frac{F}{A} \quad \text{Formel 4-2}$$

- A = Grenzfläche der Flüssigkeit,
- τ = Schubspannung,
- F = Kraft.

Das Geschwindigkeitsgefälle, die Schergeschwindigkeit, D ist der Differentialquotient

$D = \frac{dv}{dy}$. Nach dem newtonschen Viskositätsgesetz besteht eine Proportionalität zwischen der

Schubspannung τ und der Schergeschwindigkeit D :

$$\tau = \eta * D \quad \text{Formel 4-3}$$

- η = Dynamische Viskosität,
- D = Schergeschwindigkeit.

Der Proportionalitätsfaktor η wird als dynamische Viskosität bezeichnet. Die Maßeinheit ist $Pa*s$, wobei die Angabe in $mPa*s$ erfolgt und damit zahlenmäßig der alten Einheit cP (Centipoise) entspricht. Das Verhältnis von dynamische Viskosität η und Dichte ρ wird als kinematische Viskosität ν (siehe Formel 4-4) bezeichnet.

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad \text{Formel 4-4}$$

Zweckmäßig wird die Einheit $\frac{mm^2}{s}$ verwendet, die wieder zahlenmäßig der früheren Einheit cST (Centistokes) entspricht. Bei newtonschen Flüssigkeiten bleibt η konstant, wenn sich die

Schergeschwindigkeit, bei sonst gleichbleibenden Versuchsbedingungen, ändert. Infolge der unterschiedlichen Größe, Gestalt und Wechselwirkung der Moleküle kann sich η in sehr weiten Grenzen bei reinen Flüssigkeiten ändern. Mit steigender Temperatur nimmt η bei Flüssigkeiten, im Gegensatz zu Gasen, stark exponentiell ab. In der Regel ist die Abnahme umso größer, je höher die Absolutwerte der Viskosität sind und je niedriger die Temperatur ist, da mit zunehmender Wärmebewegung der Moleküle die zwischenmolekularen Wechselwirkungen geringer werden. Daraus resultiert die große praktische Bedeutung der Viskosität.

Allgemein gilt, dass ein komplizierter Molekulaufbau und steigender Druck zu einer Viskositätserhöhung führen. H_2O bildet durch seine spezifische Struktur eine bekannte Ausnahme. Bei Druckerhöhung durchläuft die Viskosität ein Minimum, da Molekülaggregate entstehen, deren gegenseitige Reibung geringer ist. Bei flüssigen Mischungen setzt sich η nicht additiv aus den jeweiligen η -Werten der reinen Ausgangsstoffe zusammen. Die Viskosität der Mischphase kann größer, kleiner oder zwischen den η -Werten der reinen Komponenten liegen. Die Viskosität eines Systems hat einen großen Einfluss auf die durch Konzentrationsunterschiede entstehende Diffusion und den Gasübergang in das System. Die Viskosität ist temperaturabhängig und hat somit einen direkten Einfluss auf den Diffusionskoeffizienten (D_i).

4.1.6.2 Kinematische Viskosität

Die kinematischen Viskositäten von unbeladenen und beladenen Absorberlösungen wurden bei verschiedenen Temperaturen mit Hilfe der „ViscoClock“ der Firma SI Analytics GmbH gemessen und die Messdaten einem Ausreißertest nach Grubbs unterzogen.

4.1.6.3 Dichte

Die Dichtebestimmung wurde mit mehreren Pyknometern bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt und die Messdaten einem Ausreißertest nach Grubbs unterzogen.

4.1.6.4 Dynamische Viskosität (η)

Die dynamische Viskosität wurde mathematisch durch nachfolgende Formel berechnet, die kinematische Viskosität und die Dichte wurden zuvor bestimmt.

$$\eta = \nu^* \rho$$

Formel 4-5

4.2 Apparatur und Versuchsdurchführung für die Desorption

4.2.1 Randbedingungen

In dieser Arbeit wurden die Versuche mit gleichbleibender Frequenz und gleichem Probenvolumen durchgeführt. Bei den **Mikrowellen-Analysen** handelt es sich um eine **isochore Bedingungen**. Das verwendete Thermoelement zur Temperaturmessung weist eine Genauigkeit von $\pm 0,2$ K und das Druckmessgerät von $\pm 0,2$ bar auf. Die **Volumenveränderungen** der **Gas-** und **Flüssigphase** bei **unterschiedlichen Temperaturen** werden hier **nicht berücksichtigt**. Das Verhalten der Waschlösungen unter Mikrowelleneinfluss wurde mit dem Mikrowellensystem durchgeführt, dabei wurden Temperatur und Druck über die Messzeit aufgezeichnet. Es ist somit möglich innerhalb des Temperaturverlaufs für jede Temperatur den sich entsprechend einstellenden Druck abzulesen. Die Messungen wurden in einem dichten und druckfesten Gefäß (Inhalt 91,07 ml) **temperaturgesteuert** durchgeführt, d.h. das **Mikrowellensystem passt die eingetragene Energie an**, um die vorgegebene Temperatur zu erreichen. Das Besondere an den Mikrowellenanalysen ist, dass die **Messungen zu jedem Zeitpunkt kein transitärer sondern ein stationärer Zustand sind**. Der **Druck** wird in **Abhängigkeit** der **Temperatur** und der **Zeit** gemessen. Des Weiteren wird die Vereinfachung gemacht, dass der gemessene Druck sich **additiv** aus den **einzelnen Dampfdrücken** von den verwendeten Lösungsmitteln, des Absorbers und des Kohlenstoffdioxids ergibt. Der berechnete Partialdruck des CO₂ ist der gemessene Druck abzüglich der vorher gemessenen Dampfdrücke des Lösungsmittels und des Absorbers (s.a. Formel 4-6):

$$p_{\text{CO}_2} = p_{\text{gemessen}} - p_{\text{Lösungsmittel}} - p_{\text{Absorber}}$$

Formel 4-6

4.2.2 Aufbau und Durchführung

Die Abbildung 4-6 stellt eine schematische Darstellung des Probenbehälters (links) dar sowie ein Bild des Probenbehälters mit einem angeschlossenen Drucksensor (rechts). Es wurden immer 30 ml Lösung in das Gefäß gefüllt. Die maximale Temperatur lag bei 140 °C, da in der konventionellen Gaswäsche bei dieser Temperatur desorbiert wird. Wichtig für die Untersuchungen mittels des Mikrowellensystems ist, wie bei jeder anderen Analyse auch, eine geeignete Methode zu entwickeln. Dies bedeutet in diesem Fall ein Temperaturverlauf zu etablieren, das nicht zu einer Überhitzung, aufgrund der hohen Aufheizrate, der Lösung führt. Es hat sich herausgestellt, dass eine Aufheizphase von mindestens 7 min (Aufheizrate: 17 K/min) nötig ist, da ansonsten entweder eine Überhitzung (zu hohe Heizrate) oder eine sehr

geringe Aufheizung (zu niedrige Heizrate) stattfindet. Eine sehr geringe Heizrate wäre für eine thermodynamische Betrachtung am Besten geeignet, jedoch würde sich die Messzeit wesentlich erhöhen. Zugunsten von kurzen Messzeiten wurde bei den Versuchen eine Aufheizphase von 10 min gewählt, gefolgt von einer 5-minütigen isothermen Phase und weiteren 10 min als Abkühlphase.

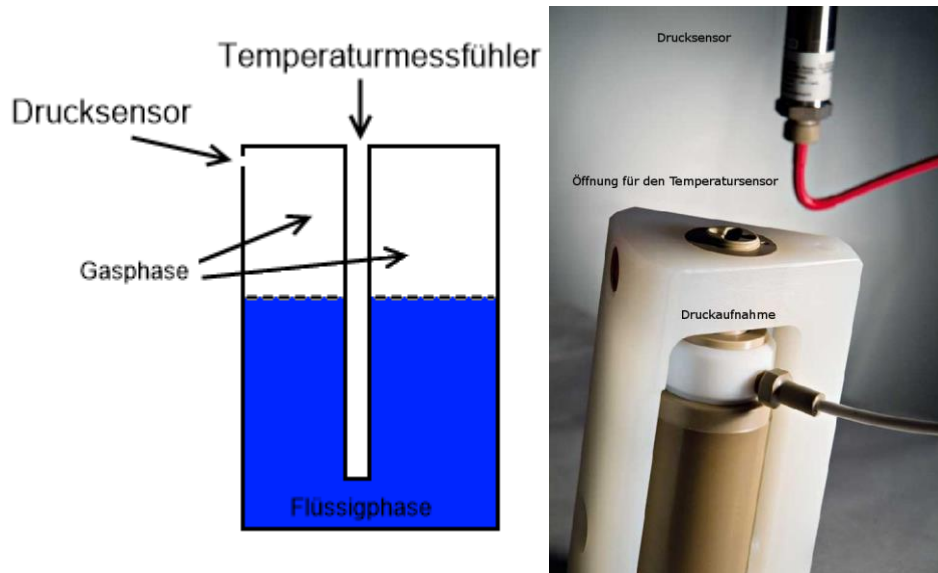


Abbildung 4-6: Schematischer Versuchsaufbau für die Desorption des Druckgefäßes (links) und Bild eines Druckgefäßes mit angeschlossenem Drucksensor (rechts).

4.2.3 Validierung von Aufbau und Durchführung

Betrachtet wird zuerst der zu erwartenden Druck von H_2O bei 140°C , dieser beträgt laut dem vom Fachverband Anlagenbau empfohlenem Programm SF Dampfdruck bei $140^\circ\text{C} \sim 3,6 \text{ bar}$.

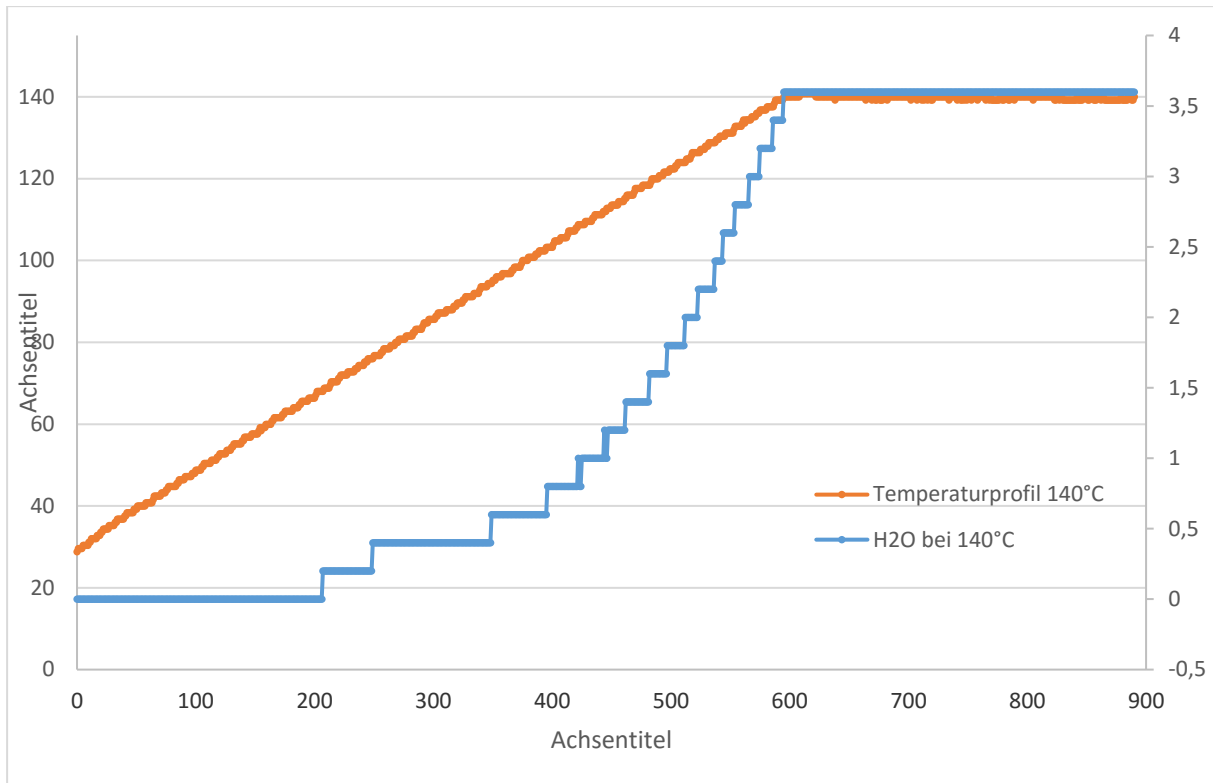


Abbildung 4-7: Temperatur- und Druckverläufe von H₂O bei 140 °C.

Der sich einstellende Druck bei 140 °C von H₂O beträgt in der Mikrowellenanalyse 3,6 bar und entspricht somit den erwarteten Druck. Es bleibt festzuhalten, dass durch die Verwendung einer geeigneten Aufheizrate die Dampfdrücke bei unterschiedlichen Temperaturen durch eine Mikrowellenanalyse ermittelt werden kann.

4.2.4 Auswertung

4.2.4.1 P-T-Diagramm und Desorptionstemperatur

Aus den Mikrowellenmessungen kann ein P-T-Diagramm der jeweiligen Waschlösung erstellt und die Desorptionstemperatur ermittelt werden. Abbildung 4-8 zeigt ein P-T-Diagramm und spiegelt den Druck des freigesetzten CO₂ wieder. Vorher wurde der Dampfdruck der unbeladenen MEA/H₂O-Waschlösung gemessen und von der Messung der beladenen Waschlösung subtrahiert. Um eine Desorptionstemperatur zu bestimmen, wurde eine 2,5 %-Grenze bezogen auf den Umsatz festgelegt, diese Grenze wurde durch das Referenzwaschmittel bestimmt. Diese Grenze spiegelt den Punkt wieder, in dem die Menge an freigesetztem CO₂ merklich ansteigt. Im verwendeten Beispiel wurde die Desorptionstemperatur der MEA/H₂O-Waschlösung bei ~ 96 °C ermittelt. Die Desorption findet schon bei wesentlich niedrigeren Temperaturen statt, jedoch ist die Menge an freigesetztem CO₂ sehr gering.

Aufgrund der hohen Messdichte werden die Mikrowellenmessungen durch jeden 10.ten Messpunkt dargestellt, dies dient der besseren Übersicht.

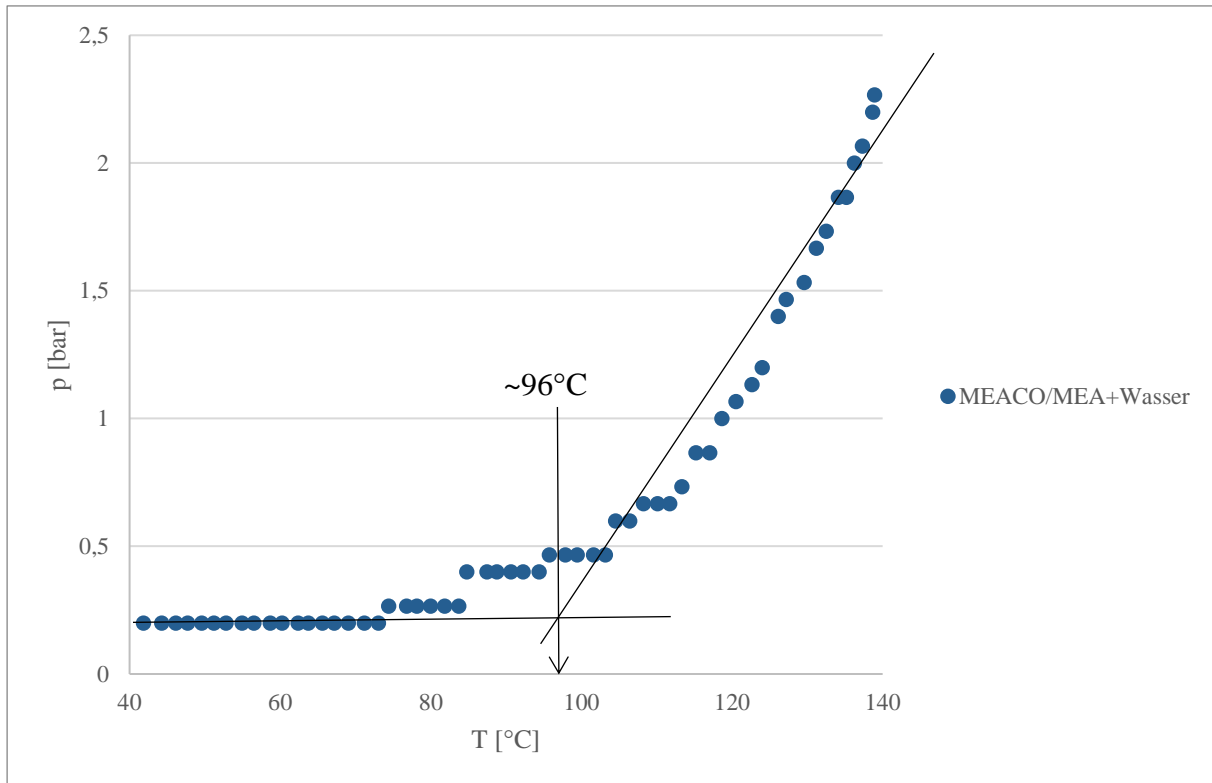


Abbildung 4-8: Bestimmung der Desorptionstemperatur der MEACO/H₂O-Waschlösung.

4.2.4.2 Umsatz

Durch die Anwendung des Allgemeinen Gasgesetzes kann die Stoffmenge (x) in der Gasphase bestimmt werden. Mittels der eingesetzten Stoffmenge und des Drucks des Kohlenstoffdioxids kann die entsprechende Stoffmenge des freigesetzten/regenerierten Absorbers berechnet werden (siehe Formel 4-8). Die maximale Stoffmenge an CO₂ kann über die eingesetzte Stoffmenge des beladenen Absorbers bestimmt werden.

$$n(x) = \frac{p \cdot V_{\text{Gasphase}}}{R \cdot T}$$

Formel 4-7

wobei:

- n = Stoffmenge der Komponente x [mol],
- p = der gemessene Druck [bar],
- V_{Gasphase} = Volumen des Probenbeckers abzüglich des Volumens_(Probe) [L],
- R = Allgemeine Gaskonstante 0,0831 [bar*L*mol⁻¹*K⁻¹],
- T = gemessene Temperatur [K].

Alle Messungen wurden unter den gleichen Bedingungen durchgeführt, sodass die Berechnung des Umsatzes vergleichend herangezogen werden kann, um eine qualitative Aussage über das gemessene Absorbersystem zu treffen.

$$U = \frac{n_{CO_2 \text{ (gemessene Stoffmenge)}}}{n_{CO_2 \text{ (maximal erreichbare Stoffmenge)}}} \quad \text{Formel 4-8}$$

Der **Umsatz** während der **Absorption** ist als die Menge an **freigesetztem CO₂** und der **Umsatz** während der **Desorption** die **Bildung als Hydrogencarbonat** zu verstehen.

Die ermittelten Umsätze können nicht mit den Umsätzen anderer Untersuchungen verglichen werden, da in dieser Arbeit von einer 140 °C heißen Lösung ausgegangen wird, die sich langsam auf Raumtemperatur abkühlt. In der Praxis wird eine ~40 °C heiße Waschlösung verwendet, die sich nur geringfügig erwärmt und nicht wie hier bei 140 °C beginnt.

Der Umsatz wird zur besseren Veranschaulichung in Prozent angegeben.

4.2.4.3 Gleichgewicht

Liegt ein System im dynamisch chemischen Gleichgewicht vor, so ist die Geschwindigkeit der Bildung der Produkte gleich groß wie dessen Rückreaktion, also die Bildung der Edukte. Somit ändert sich die Zusammensetzung des Systems nicht. Mittels des Quotienten der Aktivitäten a der Edukte und Produkte lässt sich die dimensionslose **Gleichgewichtskonstante K** bestimmen (s.a. Formel 4-9).

$$K = \frac{a(\text{Produkt})}{a(\text{Edukte})} \quad \text{Formel 4-9}$$

Der Wert der Gleichgewichtskonstante K beschreibt die Lage des Gleichgewichts. Liegt das Gleichgewicht auf der Seite der Edukte so ist $K < 1$ und andersherum ist $K > 1$, wenn das Gleichgewicht auf der Seite der Produkte liegt. Die Gleichgewichtslage wird von der Temperatur beeinflusst. Die Gleichgewichtslage exothermer Reaktionen wird bei steigender Temperatur zur Eduktseite (der K-Wert verringert sich) und bei endothermen Reaktionen zur Produktseite verschoben (der K-Wert steigt). Einen weiteren Einfluss auf die Gleichgewichtslage kann durch die Aktivitätsveränderung der Edukte bzw. Produkte erfolgen. Um die Gleichgewichtskonstante aus einer Mikrowellenanalyse zu ermitteln, werden die **Aktivitäten gleich der Stoffmenge** und die **Aktivität von CO₂** durch dessen bestimmten **Druck** ersetzt. Die daraus ermittelte Gleichgewichtslage wird dann in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Bei den Mikrowellenanalysen wird vom vollständig beladenen

Absorber ausgegangen, sodass das Edukt hier im Beispiel das MEACO und die Produkte MEA/H₂O und CO₂ sind. Da das Hauptaugenmerk der Arbeit nicht auf die Betrachtung oder Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten, sondern auf die Überprüfung der Anwendbarkeit von DBU-Alkohol- und Guanidiniumhydroxid-Waschlösungen liegt, wird diese Näherung als ausreichend betrachtet.

4.3 ¹H- und ¹³C-Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Zur Identifikation der Verbindungen wurden NMR-Spektren aufgenommen. Die Messungen wurden in dem trockenen, deuterierten Lösungsmittel Dimethylsulfoxid (DMSO-d₆) durchgeführt (MEACO, MEA, DBU und DBUHCO₃). GdmHCO₃ konnte nur in D₂O gelöst und gemessen werden. Die ¹H-NMR-Spektren wurden bei einer Frequenz von 300 MHz, die ¹³C-NMR bei 75 MHz durchgeführt. Die Messungen erfolgten mit dem Avance II 300 der Fa. Bruker und die Auswertungen erfolgten mit der Software SpinWorks 4.

4.4 ATR-IR-Spektroskopie

Die infrarotspektroskopische Untersuchung bietet ein Mittel zur eindeutigen Identifikation der Stoffe und erfolgte mit dem Gerät IRAffinity der Firma Shimadzu.

4.5 Elementaranalyse

Eine weitere Reinheitsbestimmung erfolgte durch die Elementaranalyse. Es konnte der Kohlenstoff-, der Stickstoff- und der Sauerstoffanteil ermittelt werden. Es wurde eine 3-fache Bestimmung mit dem Elemental Analyzer der Firma EURO VECTOR durchgeführt.

4.6 Neutralisations- und Bildungsenthalpie, Entropie und Freie Gibbs Energie

Durch die Neutralisationsenthalpie wässriger Lösungen lässt sich die Art der Anionen bestimmen, was zur Stoffidentifizierung beiträgt. Ausgehend von bekannten Salzen wie NaOH und Gdm₂CO₃ können diese Anionen als Referenzstoffe analysiert und mit Literaturwerten verglichen werden. Dazu wurde ein Reaktionskalorimeter aufgebaut. Ein Deward-Gefäß mit einem Styrodurdeckel wurde verwendet, durch den Deckel wurde ein Thermometer (PT100-Kabelfühler; Ahlborn), eine Kapillare für die Säurezufuhr und ein KPG-Rührer geführt. Die gesamte Apparatur wurde so aufgebaut, dass sie so wenig Wärmeenergie wie möglich verlor.

Die Säure wurde mittels eines Titrators (Universal Titronic; Schott Geräte GmbH) in kleinen Dosen zugefügt und die sich einstellende Temperatur gemessen. Mit nachfolgender Formel wurden die freiwerdenden Wärmemengen bestimmt.

$$Q = m_{\text{Hydrogencarbonat}} * C_{\text{HCl}} * \Delta T \quad \text{Formel 4-10}$$

Vorab wurde die Neutralisationsenthalpie von OH⁻-Ionen ermittelt, durch die Neutralisation von NaOH, und mit den Literaturangaben verglichen ^[42]. Dabei wurde ein Gerätekorrekturfaktor (0,977) ermittelt. Die Neutralisationsenthalpien der unterschiedlichen, zu untersuchenden, Stoffe unterscheiden sich ausreichend, um Aussagen über die zugehörige Spezies tätigen zu können. Durch die Bestimmung der Neutralisationsenthalpien der einzelnen Verbindungen lassen sich die Standardbildungsenthalpien bestimmen, wenn alle anderen Standardbildungsenthalpien der an der Reaktion teilnehmenden Verbindungen bekannt sind.

$$\Delta_R H = \Sigma(\Delta_f H^\circ_{\text{Produkte}} - \Delta_f H^\circ_{\text{Edukte}}) \quad \text{Formel 4-11}$$

Durch Umformung der Formel 4-11 kann die gesuchte Standardbildungsenthalpie bestimmt werden.

Dabei sind die stöchiometrischen Faktoren zu berücksichtigen und die Werte aus der Literatur können zur Bestimmung der Werte herangezogen und mit den berechneten Ergebnissen bewertet werden ^[43, 44]. In der Literatur gibt es Standardbildungsenthalpien von Guanidinium⁺ und einige seiner Salze sowie zahlreiche Nachschlagewerke für die $\Delta_f H^\circ_{\text{Verbindung}}$ vieler Stoffe (siehe z.B. Physikalische Chemie von P.W. Atkins ^[12]). Auf der gleichen additiven Rechenweise kann die Standardbildungsentropie der Salze sowie die Freie Gibbs Energie berechnet werden:

$$\Delta_f S^\circ_{\text{Salz}_{aq.}} = \Delta_f S^\circ_{\text{Kation}_{aq.}} + \Delta_f S^\circ_{\text{Anion}_{aq.}} \quad \text{Formel 4-12}$$

$$\Delta_f G^\circ = \Delta_f H^\circ - T * \Delta S^\circ \quad \text{Formel 4-13}$$

5 Ergebnisse und Diskussionen

5.1 Charakterisierung des Referenzwaschmittels

Als erstes wurde die konventionelle Waschlösung 30 m% MEA in Wasser untersucht. Durch die Charakterisierung dieses Systems kann anschließend ein Vergleich mit den neu entwickelten Systemen erfolgen.

5.1.1 CO₂-Absorption

Zuerst wurde die Referenzlösung mit CO₂ begast und der pH-Wert sowie die Leitfähigkeit über die Zeit gemessen. Die Begasungsdauer wurde auf 75 min. festgelegt. Nach 75 min hat die MEA-Waschlösung 59 m% aufgenommen und die Messung wurde danach beendet. Dabei stellen sich ein pH-Wert von 8,33 und eine Leitfähigkeit von $28,8 \frac{mS}{cm}$, bei einem Beladungsgrad von 59 m% ein (s. Abbildung 5-1 und Abbildung 5-2).

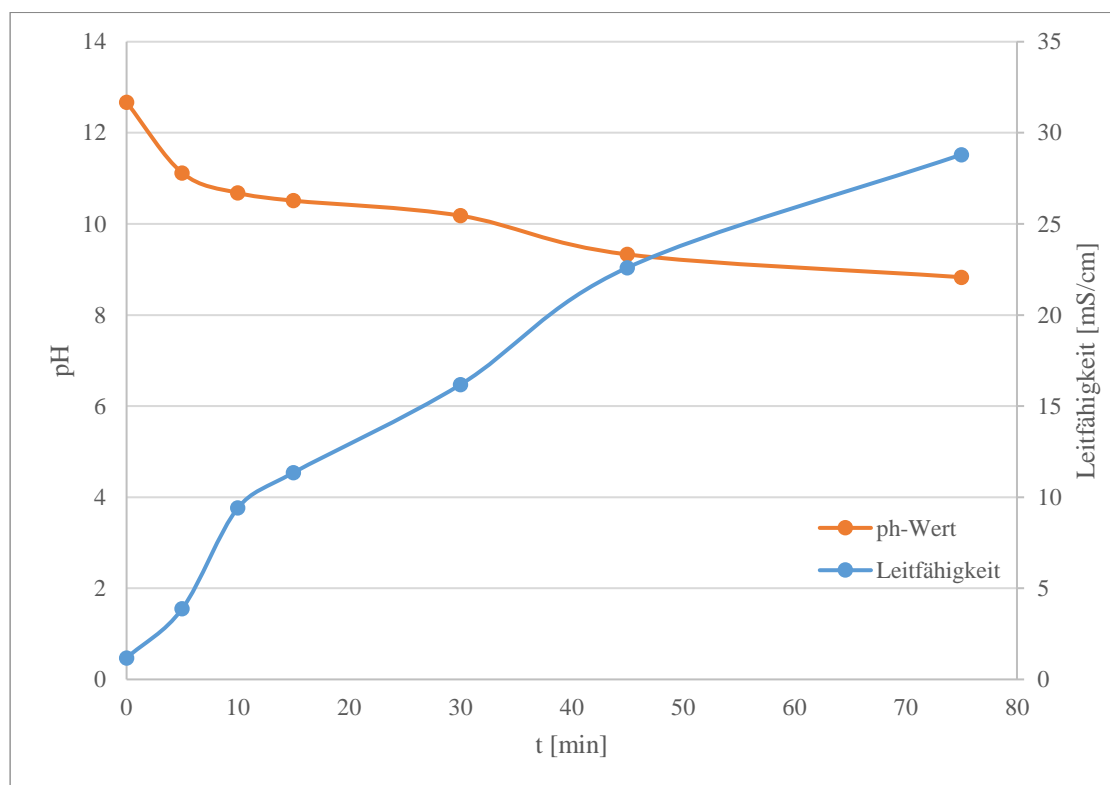


Abbildung 5-1: Potentiometrischer und konduktometrischer Verlauf der CO₂-absorption von einer MEA-Waschlösung.

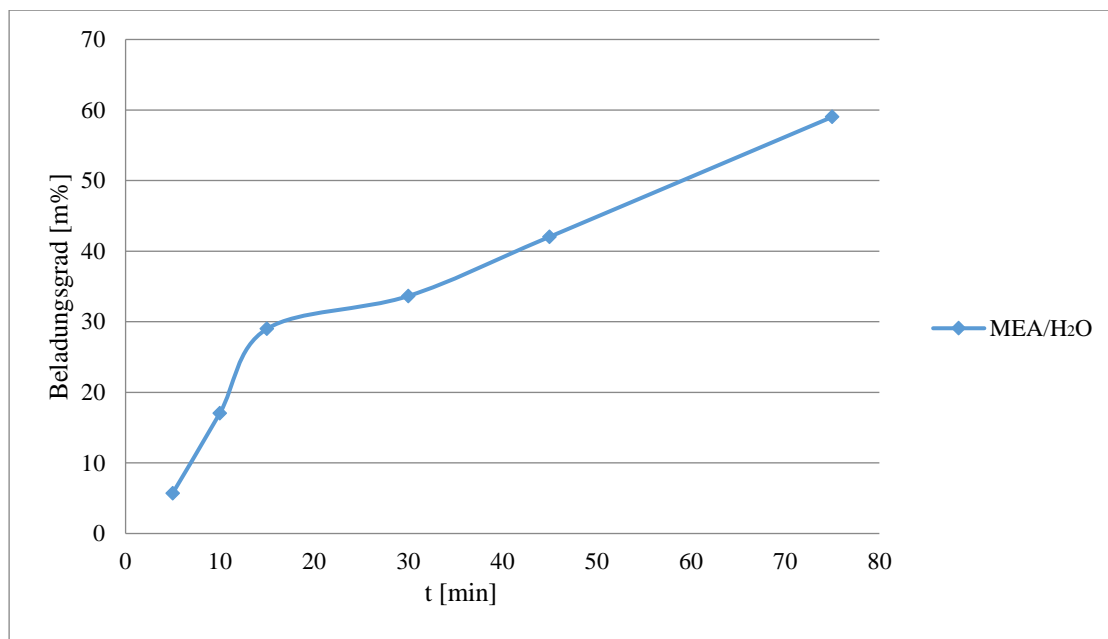


Abbildung 5-2: Beladungsgrad mit CO₂ über die Aufnahmezeit einer MEA-Waschlösung.

5.1.2 UV-Vis-Messung

In Abbildung 5-3 zeigt sich, dass nur sehr wenige der für die Arbeit relevanten Stoffe ein Absorptionsmaximum im Messbereich aufweisen. Dargestellt wird nur der Bereich von 200 – 300 nm. Das einzige Unterscheidungsmerkmal ist die beginnende Absorption nach 200 nm, diese ist jedoch nicht für eine Strukturaufklärung geeignet. In Tabelle 5-1 sind lediglich die Verbindungen aufgelistet, die ein Absorptionsmaximum aufweisen. Es wurden verschiedene Verbindungen gemessen, wie Hydrogencarbonate, Carbonate, Dialkylcarbonate und Carbamate. Dies diente dem Zweck der Überprüfung, ob eine eindeutige Identifizierung und Quantifizierung der möglichen Absorptionsprodukte möglich sei. Für die Messungen wurden jeweils eine 30 m%-ige wässrige Lösung hergestellt. Die Dialkylcarbonate wurden als Reinstoff und eine gesättigte wässrige Cyanursäure-Lösung (0,2 m%-ige Lösung) analysiert. Die Temperatur bei jeder Messung betrug 20 °C.

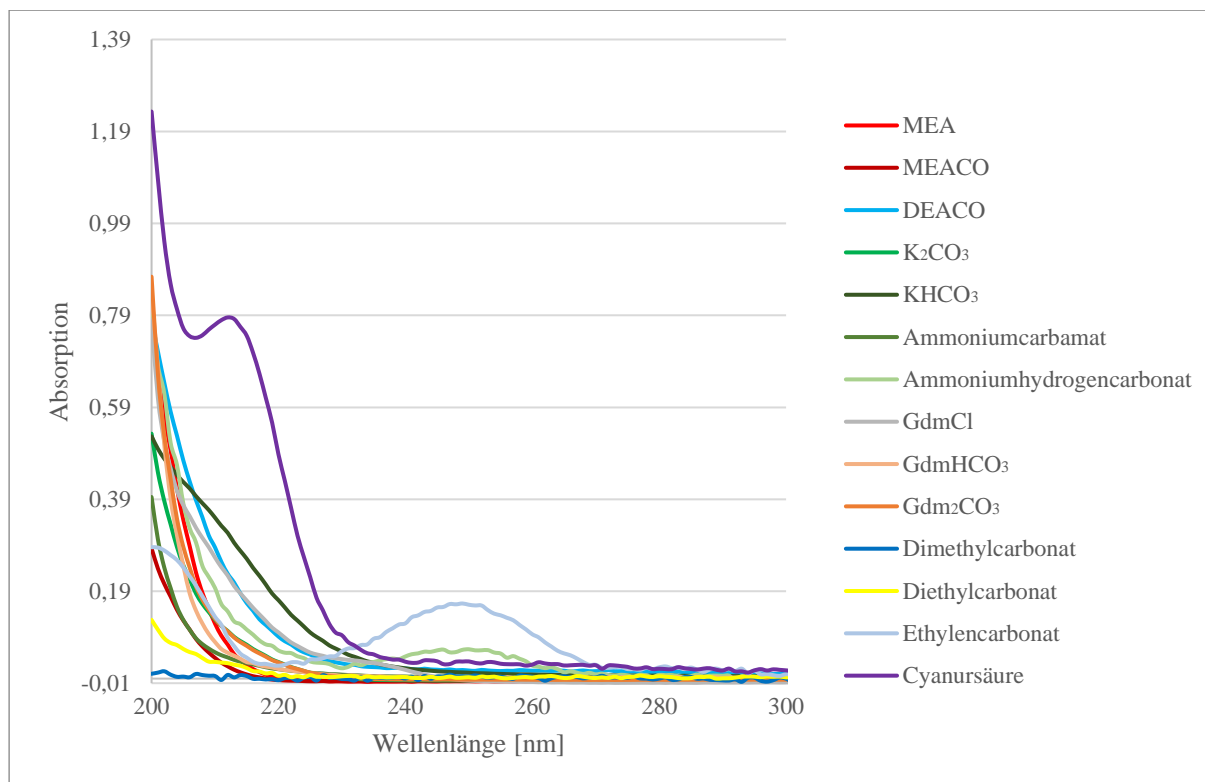


Abbildung 5-3: UV-Vis-Messungen verschiedener Stoffe.

Tabelle 5-1: Auflistung der Absorptionsmaxima verschiedener Verbindungen.

Verbindung	Absorptionsmaximum Wellenlänge [nm]
Ammoniumhydrogencarbonat	~ 250
Guanidiniumchlorid	~ 235
Ethylencarbonat	~ 248
Cyanursäure	~ 210

Die UV-Vis-Spektren von MEA und MEACO unterscheiden sich zu gering, um bei einer kontinuierlichen Verfahrensweise mittels UV-Vis Aussagen über den Fortschritt der Reaktion zu treffen. Der Unterschied zwischen Hydrogencarbonaten und organischen Carbonaten ist ebenfalls so gering, dass es nicht möglich war, diese voneinander zu unterscheiden.

5.1.3 Viskositäten und Dichte

5.1.3.1 Kinematische Viskosität (ν)

Die kinematische Viskosität wurde für das Referenzwaschmittel gemessen und wie es zu erwarten war, steigt die kinematische Viskosität im Vergleich zur unbeladenen MEA-

Waschlösung und verringert sich bei Temperaturerhöhung. Die Ursache dafür ist die erhöhte intermolekulare Interaktion der Carbamat-Gruppe im Vergleich zu der primären Amin-Gruppe.

Tabelle 5-2: Kinematische Viskositäten der unbeladenen/beladenen Referenzwaschlösungen.

	20°C [$\frac{mm^2}{s}$]	s ²	40°C [$\frac{mm^2}{s}$]	s ²	60°C [$\frac{mm^2}{s}$]	s ²
H ₂ O/MEA	1,320	0,016	0,935	0,021	0,695	0,022
H ₂ O/MEACO ₂	1,574	0,030	1,030	0,030	0,768	0,020

5.1.3.2 Dichte

Die Dichte wurde für das Referenzwaschmittel gemessen und wie es zu erwarten war erhöht sich die Dichte der beladenen MEA-Waschlösung und verringert sich bei Temperaturerhöhung. Da die Waschlösung CO₂ aufgenommen hat und dadurch der Ionenradius leicht steigt, erhöht sich die Dichte der Verbindung.

Tabelle 5-3: Dichte der unbeladenen/beladenen Referenzwaschlösung.

	20°C [$\frac{g}{ml}$]	s ²	40°C [$\frac{g}{ml}$]	s ²	60°C [$\frac{g}{ml}$]	s ²
H ₂ O/MEA	1,0015	0,0026	0,998	0,0009	0,986	0,0016
H ₂ O/MEACO ₂	1,038	0,0051	1,033	0,004	1,023	0,0015

5.1.3.3 Dynamische Viskosität (η)

Die Berechnung der dynamischen Viskosität wurde mathematisch durch die Formel 4-5 (vgl. Kap. 4.1.6.4) bestimmt. und folgerichtig steigt auch die dynamische Viskosität zwischen der unbeladenen und vollständig umgesetzten Waschlösung an. Auf die Angabe der Standardabweichung wird hier verzichtet, da die dynamische Viskosität eine berechnete Größe aus der Dichte und der kinematischen Viskosität ist, diese könnte aber anhand der Fehlerfortpflanzung angegeben werden.

Tabelle 5-4: Dynamische Viskositäten der unbeladenen/beladenen Referenzwaschlösung.

	20°C [$mPa \cdot s$]	40°C [$mPa \cdot s$]	60°C [$mPa \cdot s$]
H ₂ O/MEA	1,322	0,933	0,686
H ₂ O/MEACO ₂	1,634	1,065	0,786

5.1.4 Mikrowellen-Analysen

Nun werden die Mikrowellenunterstützte Messungen von der Referenz-Waschlösung betrachtet und analysiert (vgl. Kap. 4.2). In Abbildung 5-4 ist die Messung von der unbeladenen Referenz-Waschlösung ($\text{H}_2\text{O}/\text{MEA}$, roter Verlauf) und der vollständig beladenen Referenz-Waschlösung ($\text{H}_2\text{O}/\text{MEACO}$, grüner Verlauf) dargestellt. Der dritte (blaue) Verlauf stellt den Temperaturverlauf dar.

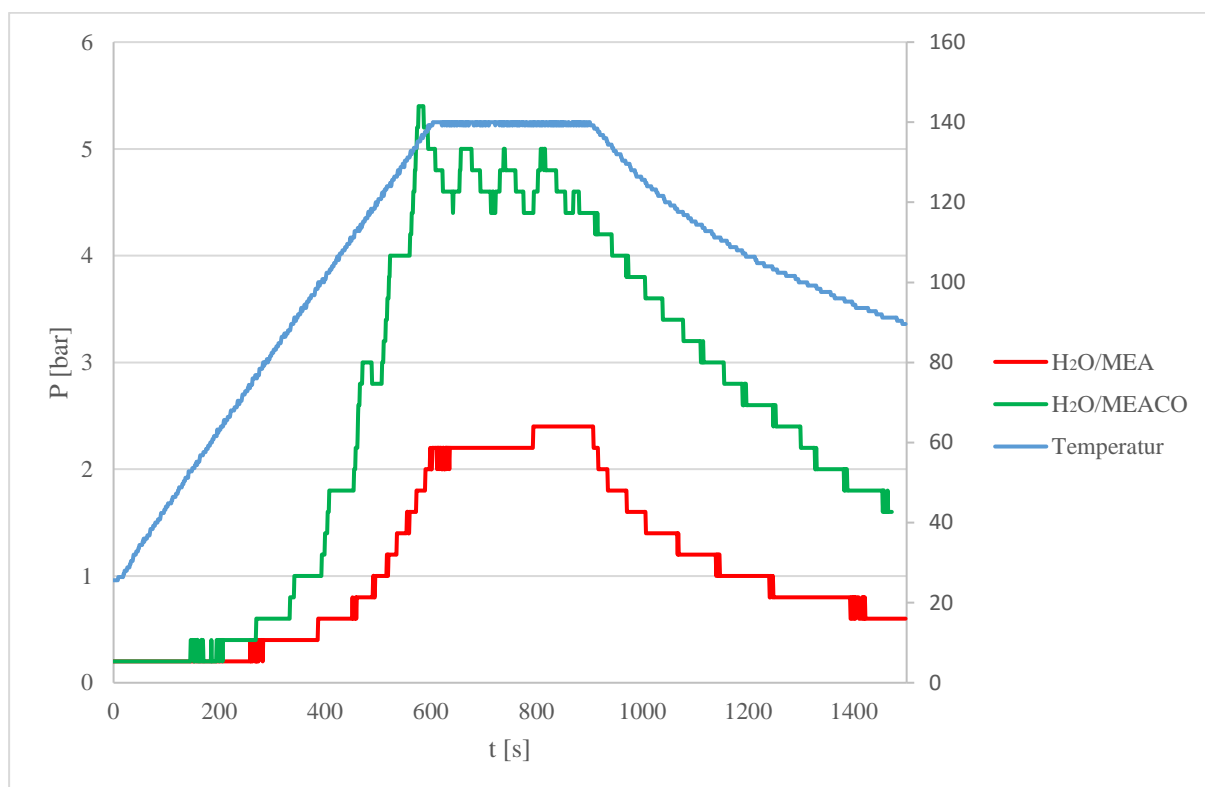


Abbildung 5-4: Druckverlauf von der beladenen und unbeladenen Referenzwaschlösung.

Aufgrund dieser Messung werden nun die nachfolgenden Daten berechnet. Die einzelnen Berechnungswege sind in Kapitel 4.2 erläutert.

5.1.4.1 P-T-Diagramm

Die Abbildung 5-5 zeigt die bestimmte Desorptionstemperatur von dem System $\text{MEA}/\text{H}_2\text{O}/\text{MEACO}$, die Desorptionstemperatur beträgt $\sim 96\text{ }^\circ\text{C}$. Das Referenzwaschmittel wird in der Praxis bei einer Temperatur von $140\text{ }^\circ\text{C}$ betrieben, um eine effiziente Desorption (Desorptionrate/Desorptiontemperatur) zu realisieren.

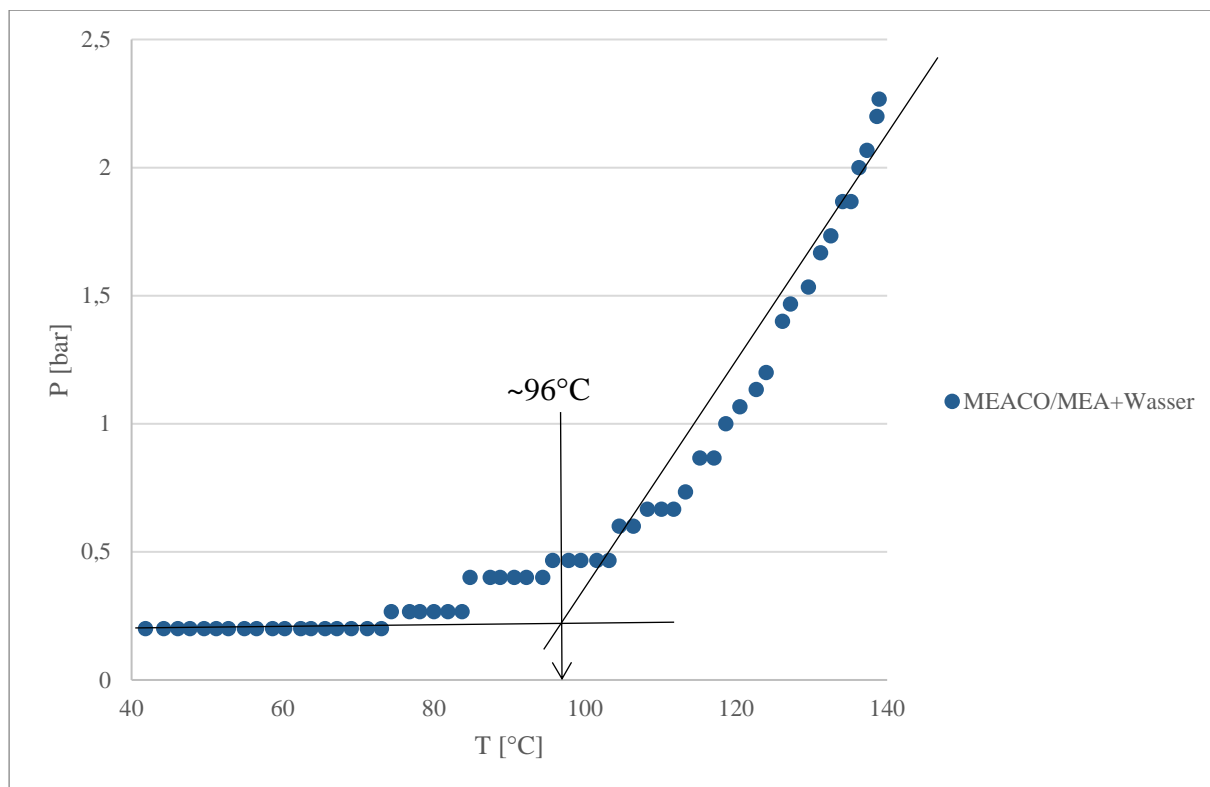


Abbildung 5-5: P-T-Verlauf der korrigierten MEACO/ MEA+H₂O-Waschlösung.

5.1.4.2 Umsatz

Als nächstes wurde aus der Messung der Umsatz der Desorption (freigesetzte Menge CO₂ aus dem Absorbat) und der Absorption, wie in Kapitel 4.2.4.2 beschrieben berechnet.

Der maximale Umsatz der Desorption betrug 23,6 %.

Der maximale Umsatz der Absorption betrug 16,3 %.

Es zeigt sich eine geringe Umsetzung während der Desorption und der Absorption.

5.1.4.3 Gleichgewichtskonstante K

Wie in Kapitel 4.2.4.3 beschrieben, kann die Gleichgewichtskonstante berechnet und in Abhängigkeit der Temperatur während der Desorption und Absorption wie in Abbildung 5-6 und Abbildung 5-7 dargestellt werden. Die Gleichgewichtslage ist, wie erwartet, bei niedrigen Temperaturen auf der Seite des Edukts (MEACO) und steigt erst langsam ab ~ 100 °C merklich an. Hier wird auch der Grund deutlich, warum der Desorptionsprozess bei einer höheren Temperatur, als der bestimmten minimalen Desorptionstemperatur (vgl. Abbildung 5-5) durchgeführt wird. Mit zunehmender Temperatur verschiebt sich die Gleichgewichtslage zu der Produktseite (MEA/H₂O und CO₂). In der Abbildung 5-7 fängt die Darstellung der

Gleichgewichtskonstanten bei der MEA-Waschlösung erst bei ~95 °C an. Bei der Betrachtung der Gleichgewichtskonstanten ist ersichtlich, dass bei der oben genannten Temperatur die Gleichgewichtslage auf Seiten der Bildung von MEACO liegt. Bei einer Temperaturerhöhung sinkt erwartungsgemäß diese Lage.

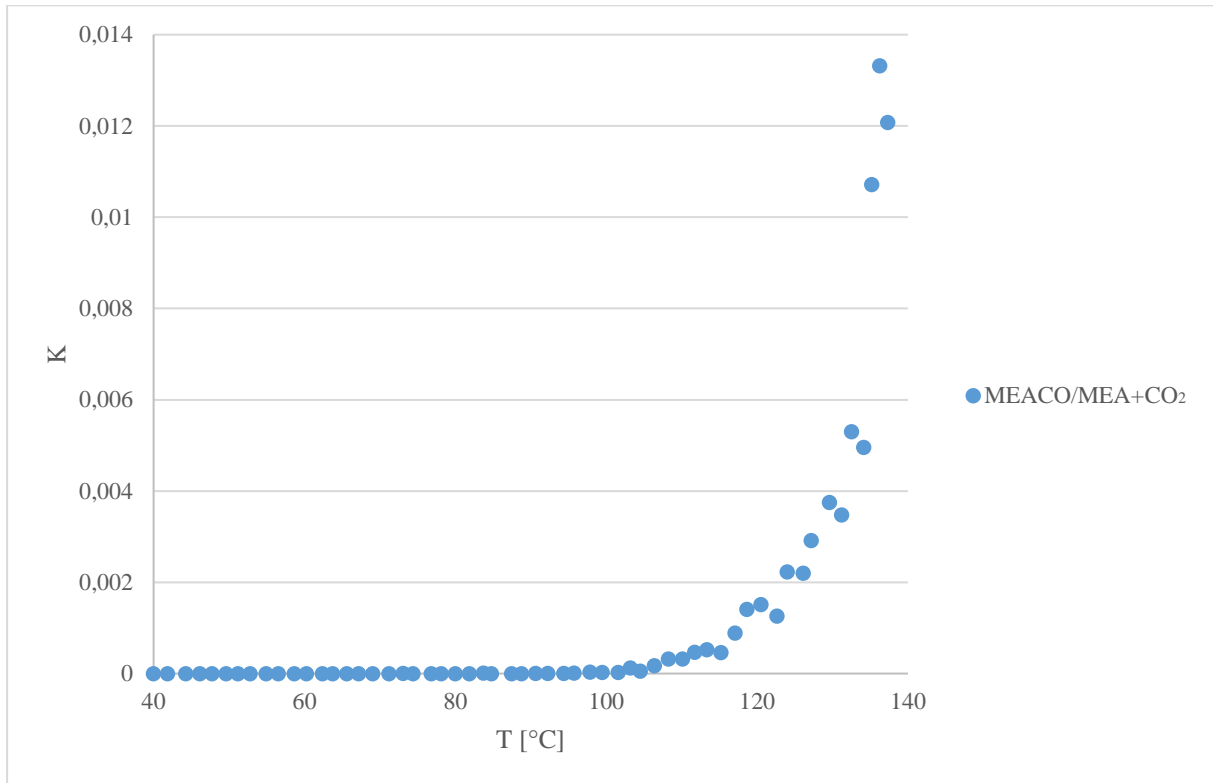


Abbildung 5-6: Die Gleichgewichtskonstante der Desorption von $\text{MEACO} \rightarrow \text{MEA} + \text{CO}_2$ in Abhängigkeit von T.

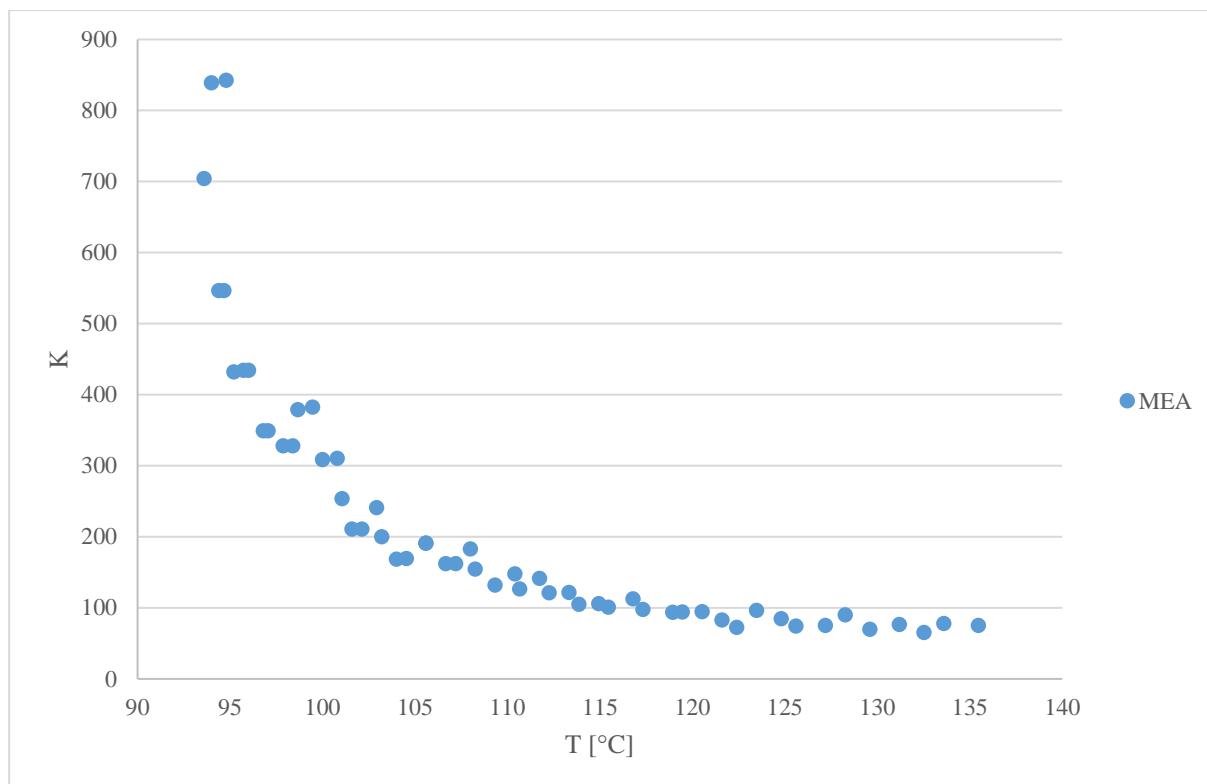


Abbildung 5-7: Die Gleichgewichtskonstante der Absorption von $\text{MEACO} \rightarrow \text{MEA} + \text{CO}_2$ in Abhängigkeit von T.

Werden die Größenordnungen von K von der Desorption und der Absorption betrachtet, so sind diese stark unterschiedlich. Eine Gleichgewichtskonstante $K_{(\text{Desorption})}$ von $\sim 0,014$ bei einer Temperatur von $140\text{ }^\circ\text{C}$ hätte kaum eine praktische Bedeutung, da nur wenig desorbiert. In der Praxis werden MEA-basierte Waschverfahren unter isobaren Bedingungen durchgeführt (vgl. Tabelle 2-1). Der Unterschied zwischen isochoren und isobaren Versuchsbedingungen hat zur Folge, dass die Ergebnisse nicht direkt miteinander verglichen werden können.

5.1.5 Kernspinresonanzspektroskopie (^1H - und ^{13}C -NMR)

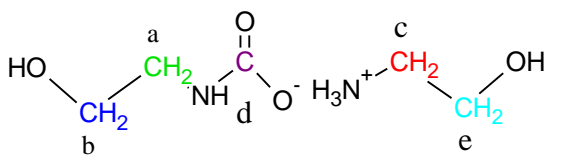
Die Messung von MEA weist zwei Signale im ^{13}C -NMR und zwei Triplets im ^1H -NMR auf.

Tabelle 5-5: Die chemische Verschiebung im ^1H - und ^{13}C -NMR von MEA.

	<p>a: (^{13}C): 44,2 ppm; (^1H): 2,5 ppm</p> <p>b: (^{13}C): 63,4 ppm; (^1H): 3,4 ppm</p>
--	---

Das CO_2 -Addukt von MEA (MEA-Carbamat) weist bei der ^{13}C -NMR wie zu erwarten mehrere Signale auf. Wichtig hierbei ist die Identifizierung des Signals bei 161 ppm, da es für ein Carbamat steht und kein Carbonat (~ 170 ppm) sein kann.

Tabelle 5-6: Die chemische Verschiebung im ^1H - und ^{13}C -NMR von MEACO.

	<p>a: ^{13}C: 43 ppm; ^1H: 2,7 ppm</p> <p>b: ^{13}C: 43,4 ppm; ^1H: 3,3 ppm</p> <p>c: ^{13}C: 161,04 ppm</p> <p>d: ^{13}C: 59,7 ppm; ^1H: 2,9 ppm</p> <p>e: ^{13}C: 61,3 ppm; ^1H: 3,4 ppm</p>
---	--

Die gemessenen NMR-Spektren entsprechen den erwarteten Spektren und die Unterschiede sind gut zu erkennen.

5.1.6 ATR-FT-Infrarotspektroskopie

Ein weiteres Hilfsmittel zur Strukturaufklärung ist die Infrarotspektroskopie. Die gemessenen Signale können mittlerweile mit guten Datenbanken verglichen werden oder es werden Edukte mit den Produkten verglichen. Des Weiteren gibt es zahlreiche Tabellenwerke in denen die charakteristischen und stoffspezifischen Schwingungen aufgelistet werden.

In Abbildung 5-8 sind das reine MEA (grün) und das reine MEACO (schwarz) gegenübergestellt.

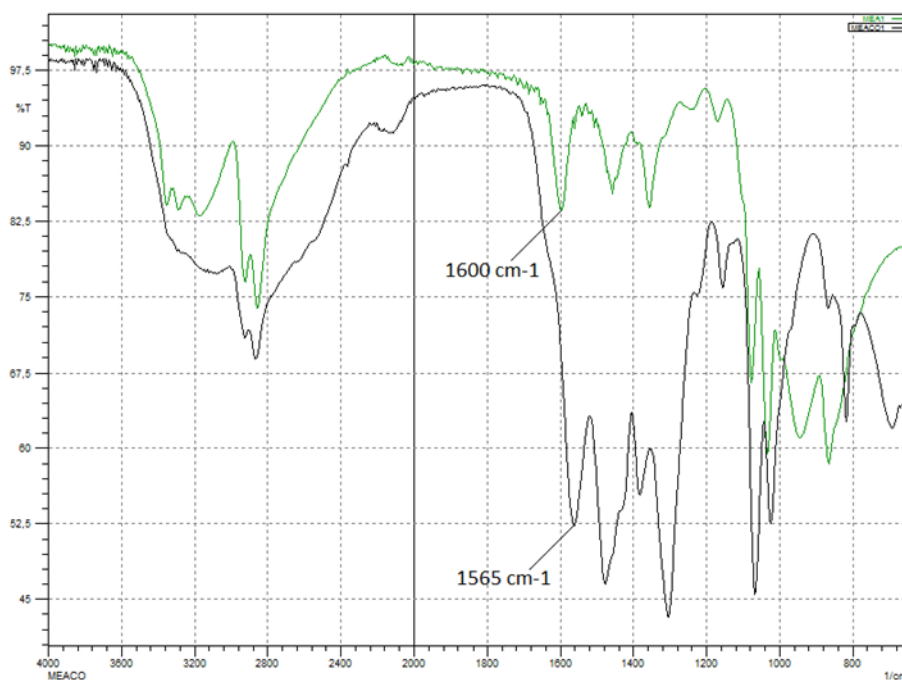


Abbildung 5-8: Vergleich der ATR-FT-IR-Messungen von MEA und MEACO.

Gut zu erkennen sind die NH- und OH-Schwingungen im reinen MEA-Spektrum, die charakteristisch aufgesplante Doppelbande bei 3355 und 3288 cm^{-1} sind der primären

assoziierten Aminogruppe zugehörig, während die unschärfere Bande bei 3170 cm^{-1} zu einer assoziierten OH-Gruppe gehören. Die Doppelschwingung bei 2920 und 2855 cm^{-1} kommt von den CH_2 -Gruppierungen. Im Vergleich dazu ist das MEACO-Spektrum unschärfer und breiter. Dass die Banden „verwischen“ geht auf stärkere H-Brücken-Bindungen zurück. Es bilden sich größere Assoziate, die über die NH_3^+ - ($3350 - 3150\text{ cm}^{-1}$) und OH-Gruppe ausgebildet werden. Die Doppelschwingung der CH_2 -Gruppen erfährt nur eine ganz kleine Änderung. Die Schulter bei 2500 cm^{-1} und die breite Bande bei $\sim 2100\text{ cm}^{-1}$ sind Deformationsschwingungen einer NH_3^+ -Gruppe. Ab 1800 cm^{-1} wird eine exakte Zuordnung kompliziert und deswegen werden immer nur markante Signale beachtet. Im Fingerprint-Bereich sind sehr viele Schwingungen vorhanden, die sich aus den Deformations- und Valenzschwingungen unterschiedlicher Gruppen ergeben. Eine markante Bande im MEA-Spektrum ist die bei 1600 cm^{-1} . Es ist die Deformationsschwingung der primären N-H-Gruppe. Beim Spektrum des MEACO weist die Bande bei 1565 cm^{-1} auf ein Carbamat hin. Die Infrarot-Spektren entsprechen den erwarteten Spektren. Sowohl MEA als auch das CO_2 -Addukt MEACO lassen sich gut voneinander unterscheiden.

5.1.7 Zwischenergebnis

Die Untersuchungen des Referenzwaschmittels kann ohne Probleme durchgeführt werden und stimmen mit den zugänglichen quantitativen Daten überein. Bei den einzelnen Analysenmethoden kann genau zwischen Monoethanolamin und dem CO_2 -Addukt unterschieden werden. Eine einfache kontinuierliche UV-Vis-Analysenmethode zur Verfolgung von Absorption und Desorption konnte jedoch nicht entwickelt werden.

5.2 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-en

Da DBU mit H_2O auf verschiedene Weise reagieren kann (vgl. Kap. 2.5.1) wird hier DBU mit verschiedenen Alkoholen gemischt, da Wasser als Lösungsmittel nicht infrage kommt. Dabei entsteht ein DBUH^+ -Alkoholat und da Alkohol im Überschuss zugegeben wurde, fungiert es gleichzeitig als Lösungsmittel. DBU neigt bei Anwesenheit von H_2O zur Ringaufspaltung (vgl. Abbildung 2-17). Um das Verhalten von DBU bei unterschiedlichen pH-Werten zu betrachten wurde das DBUH^+ -Chlorid mit einer 0,05 mol NaOH-Lösung titriert und der potentiometrische und konduktometrische Verlauf aufgezeichnet, es wurde ein pK_s -Wert von $\sim 11,3$ (siehe Abbildung 5-9) ermittelt, der Literaturwert beträgt 12^[45]. Diese Ringöffnung des DBU kann durch UV-Vis-Messungen beobachtet werden. In Abbildung 5-10 sind diese Messungen dargestellt.

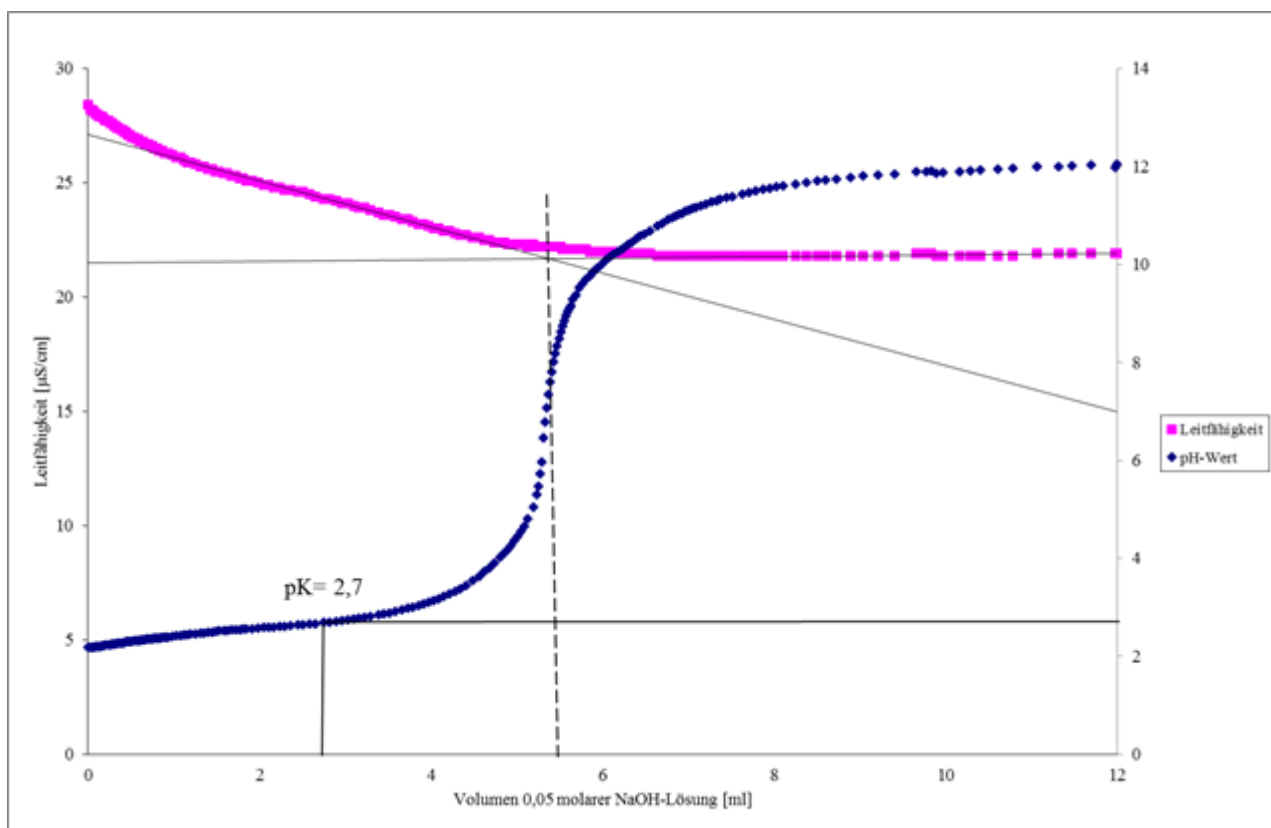


Abbildung 5-9: Potentiometrische und konduktometrische Titration von DBUHCl.

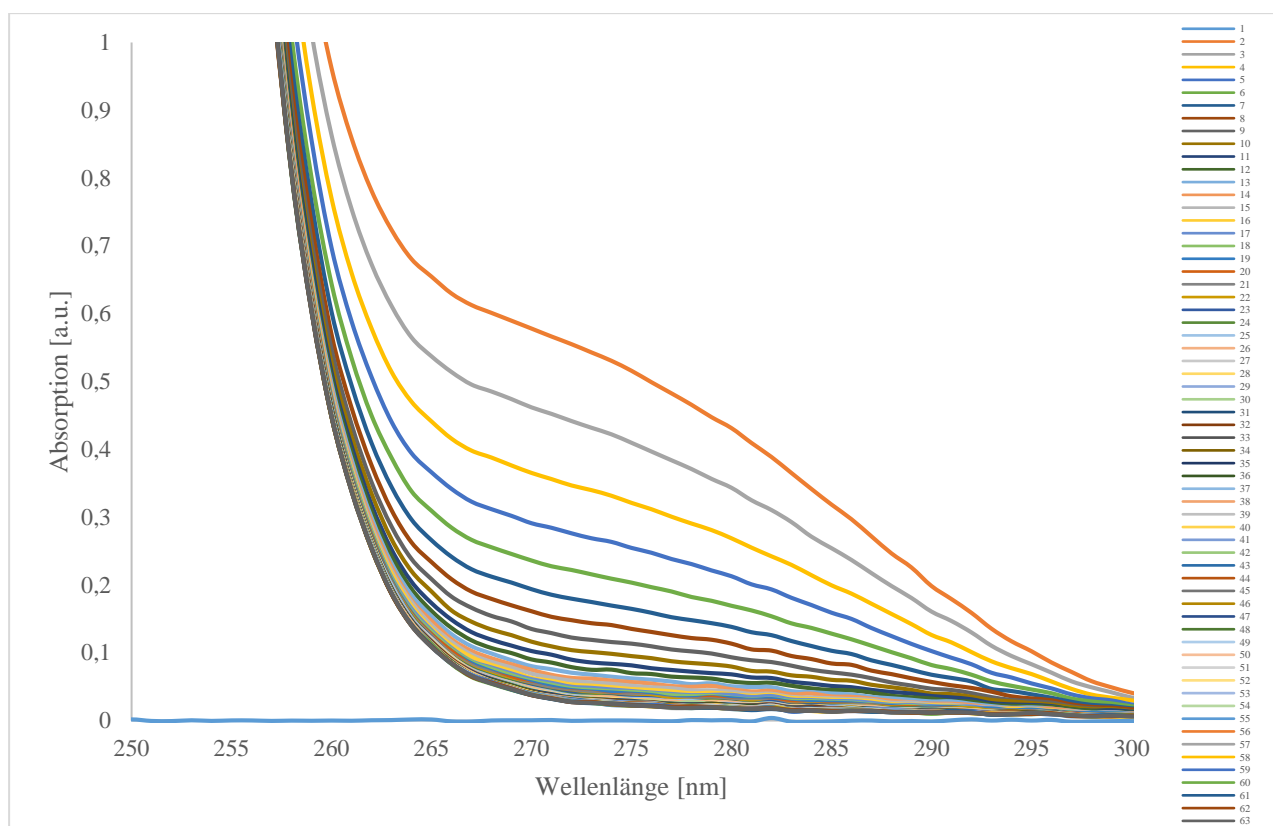


Abbildung 5-10: UV-Vis-Messung der zeitlichen Hydrolyse von DBU (100 μ l in 3,5 ml H_2O) und der Blindmessung (Nr. 1).

Jede 60 s wurde eine Messung durchgeführt und es ist die Veränderung durch die Ringöffnung erkennbar und nach ~ 12 min ist die Ringöffnung weitestgehend abgeschlossen. Dadurch ist DBU als Absorber in einem wässrigen Medium nicht verwendbar.

5.2.1 DBU-Alkohol-Gemische als CO_2 -Absorber

Da wie im obigen Kapitel gezeigt wurde, dass sich DBU mit den entsprechenden Alkoholen deprotonieren und ein entsprechendes $DBUH^+$ -Alkoholat bilden. Dieses nukleophile Alkoholat reagiert mit CO_2 zu einem Monoalkylcarbonat. Folgende Alkohole wurden mit DBU gemischt (10 m% DBU) und unter einer N_2 -Atmosphäre mit CO_2 begast:

- Ethanol,
- Isopropanol,
- Isobutanol,
- n-Hexanol,
- Cyclohexanol,
- N-Oktanol.

Alle Alkohole wurden vor der Verwendung mittels Molekularsieb (mit einer Porenweite von 3Å) getrocknet. Diese Art der Trocknung sorgt für eine ausreichende Trocknung der verwendeten Alkohole. Da die physikochemische Absorption durch die Lösungsmittel berücksichtigt werden muss, wurde zuerst das CO₂-Aufnahmevermögen der reinen Lösungsmittel bei 20 °C ermittelt.

Tabelle 5-7: CO₂-Löslichkeit der verwendeten reinen Alkohole.

Lösungsmittel	m _{CO₂} , physikalisch [g(CO ₂)/l(Lösemittel)]	χ _{CO₂} , physikalisch mol(CO ₂)/mol(Lösemittel)	Siedetemperatur (° C)
Ethanol	Konnte nicht bestimmt werden	--	78
Isopropanol	Konnte nicht bestimmt werden	--	82
Isobutanol	0,104	2,4*10 ⁻⁴	108
n-Hexanol	5,151	0,014	157
Cyclohexanol	1,329	0,0032	161
n-Oktanol	3,12	0,011	195

Bei Ethanol und Isopropanol konnte keine Löslichkeit, aufgrund ihrer zu hohen Flüchtigkeit, bestimmt werden, da die Messwerte zu stark schwankten und es unter den gegebenen Umständen nicht möglich war, eine verbesserte Apparatur aufzubauen. Den größten Effekt bezogen auf die CO₂-Löslichkeit weisen n-Hexanol, Cyclohexanol und n-Oktanol auf. Sollten diese Alkohole in einer Gaswäsche verwendet werden, kann durch diesen Lösemitteleffekt die CO₂-Beladung positiv beeinflusst werden.

5.2.2 CO₂-Absorption

Da die Versuche mit DBU in Alkoholen durchgeführt werden, wurden keine potentiometrischen oder konduktometrischen Untersuchungen durchgeführt.

5.2.3 UV-Vis-Messungen

Der Extinktionskoeffizient der DBU/Alkohol/CO₂-Adukte ist zu klein, um einen ausgeprägten Unterschied zwischen den Waschlösungen und dem jeweiligen beladenen Absorber zu erkennen. Die gemessenen Daten zeigten zu hohe Abweichungen auf. Es konnten keine Einstellungen gefunden werden, bei denen die Abweichungen der Messdaten akzeptabel gewesen wären. Oft war die Fehlerabweichung zu groß, sodass keine validen Daten erfasst werden konnten.

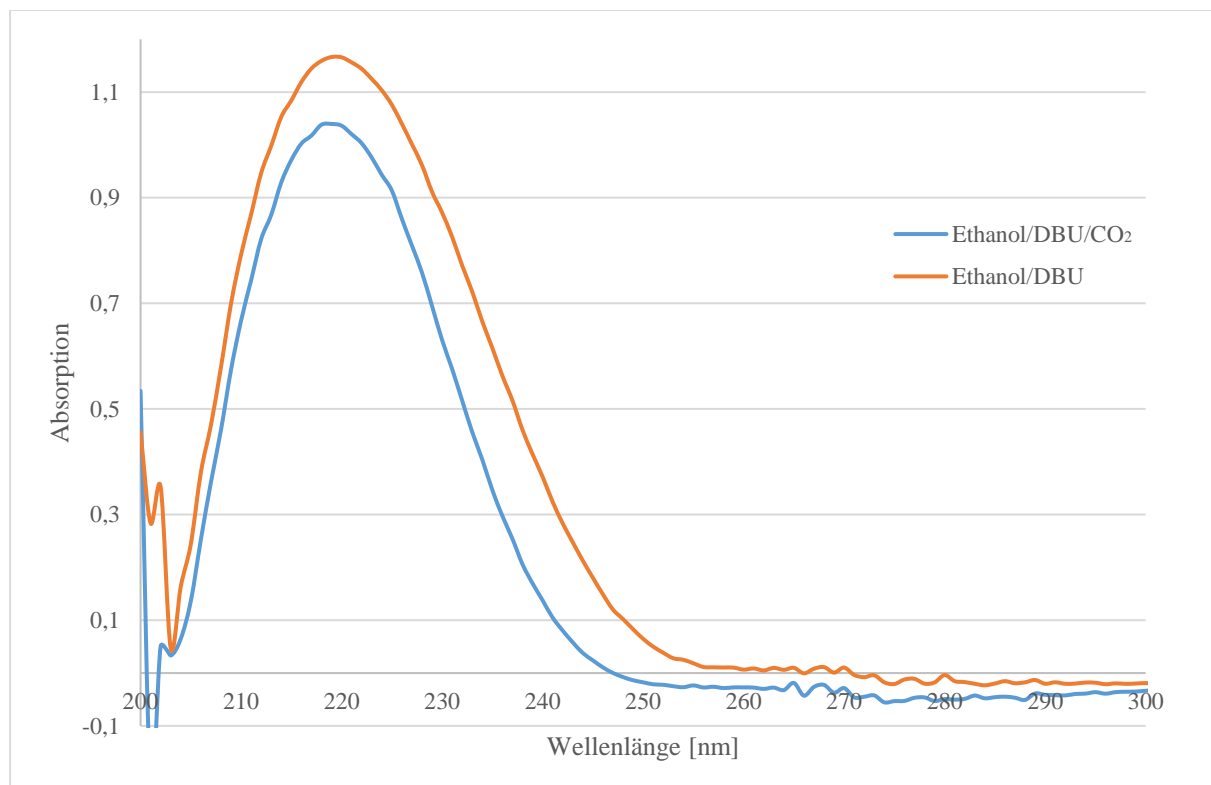


Abbildung 5-11: Vergleich der UV-Vis-Absorption von einer unbeladenen/beladenen DBU/Ethanol-Lösung.

Aus diesem Grund wurden keine weiteren kontinuierlichen UV-Vis-Messungen durchgeführt. Werden die Daten H₂O/DBU und Ethanol/DBU (vgl. Abbildung 5-10 mit Abbildung 5-11) verglichen.

5.2.4 Viskositäten und Dichte

5.2.4.1 Kinematische Viskositäten (ν)

Aufgrund der verstärkten intermolekularen Wechselwirkungen des DBU-Monoalkylcarbonats (s. Abbildung 2-20), (Ausbildung von Assoziat) wird eine Viskositätssteigerung erwartet. Werden die kinematischen Viskositäten der unterschiedlichen Systeme verglichen, so war zu erwarten, dass Cyclohexanol die höchste Viskosität aufweist. Gemessen wurden die

kinematischen Viskositäten bei Cyclohexanol bei 25 °C und nicht bei 20 °C, da der Schmelzpunkt von Cyclohexanol bei 24 °C liegt. In Abbildung 5-12 sind jeweils nur die Viskositäten der reinen Lösungsmittel im Vergleich zu den Lösungsmitteln/DBU/CO₂-Lösungen aufgezeigt. Die Viskositäten der Alkohol/DBU-Lösungen werden für eine einfachere Übersicht nicht dargestellt (außer Cyclohexanol), da diese Lösungen kaum veränderte Viskositäten im Vergleich zu den reinen Alkoholen aufweisen. Exemplarisch wird das Beispiel Cyclohexanol, Cyclohexanol/DBU und Cyclohexanol/DBU/CO₂ aufgeführt, da dieses Beispiel die größte Veränderung in der Viskosität vom Reinstoff zum DBU-Gemisch zeigt.

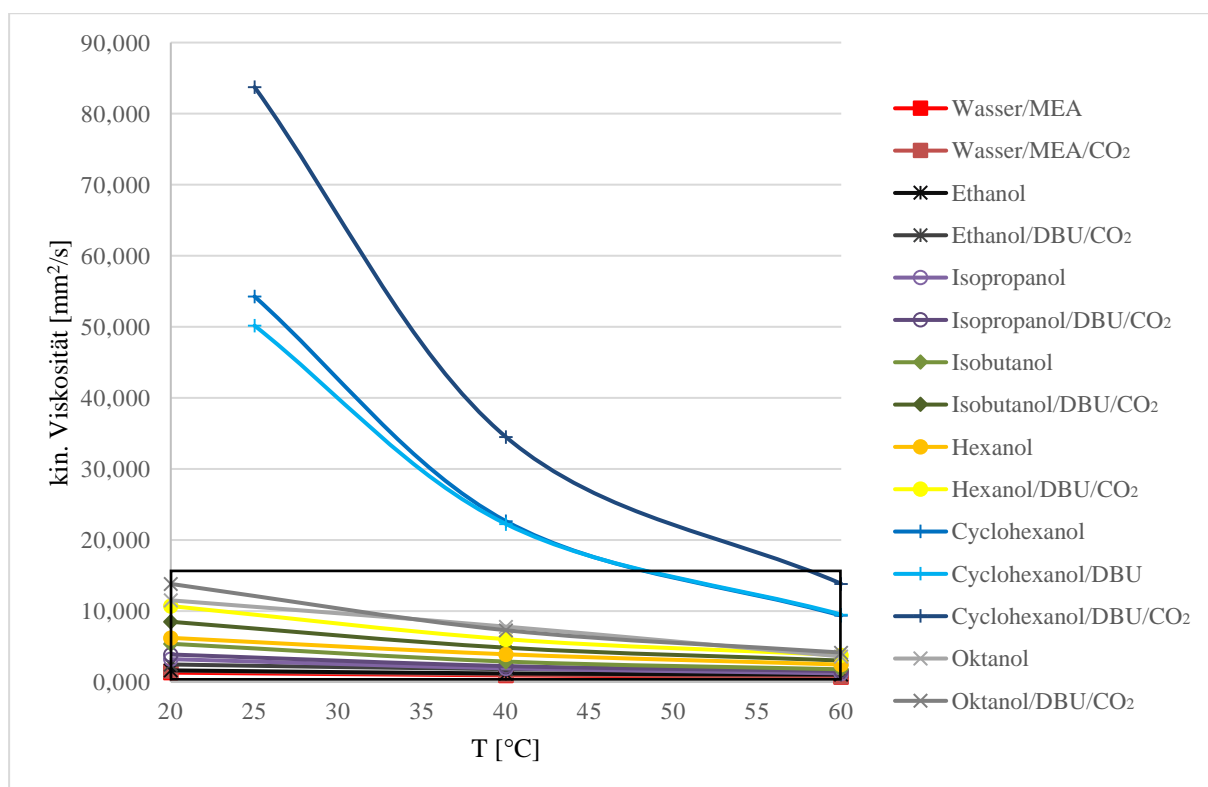


Abbildung 5-12: Kinematische Viskositäten der untersuchten Lösungen.

Um einen besseren Überblick für die anderen getesteten Systeme zu erhalten, wird der umrahmte Bereich größer dargestellt.

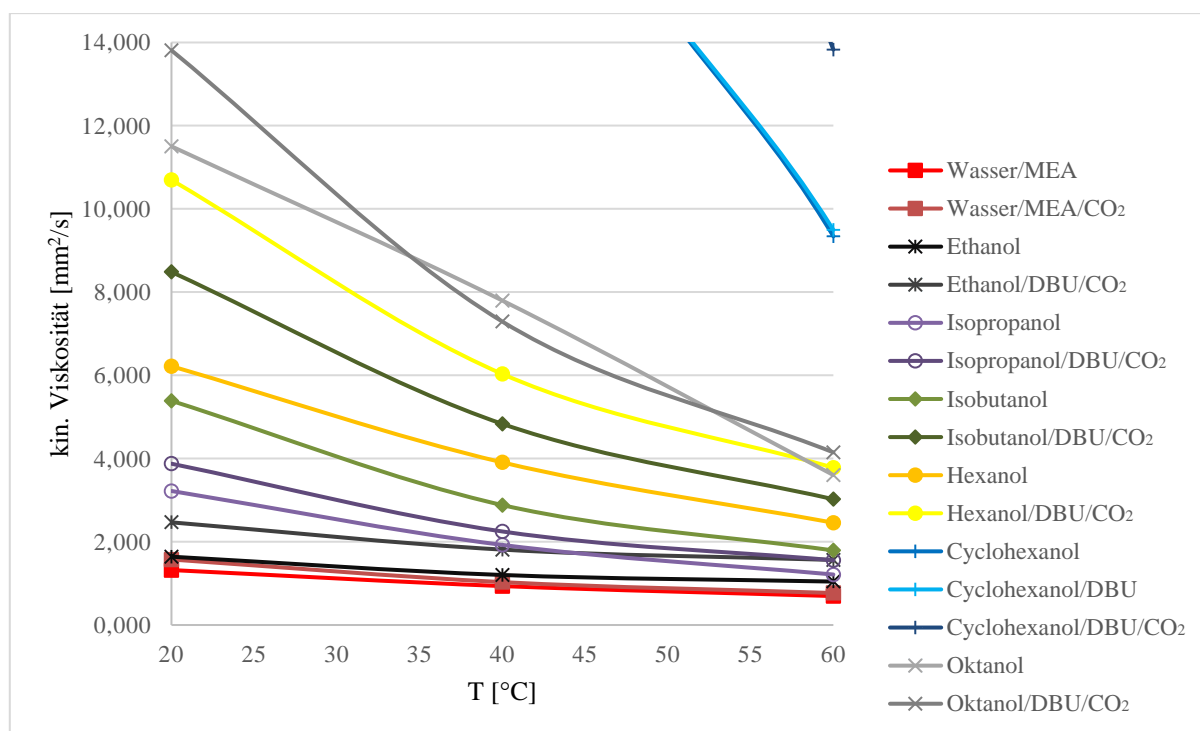


Abbildung 5-13: Vergrößerte Darstellung der kinematischen Viskositäten.

Eindeutig zu erkennen ist der Einfluss des CO_2 -Addukts auf die Viskosität der jeweiligen Mischung. Wie zu erwarten war, steigt die Viskosität der beladenen Absorberlösung an. Eine Ausnahme bildet das Waschmittel Oktanol/DBU/CO₂, dessen Viskosität im beladenen Zustand bei 40 °C geringer ist als die der unbeladene Waschlösung. Wie zu erwarten war, weisen das Waschmittel Cyclohexanol/DBU die größte Viskosität und die Referenzwaschlösung die niedrigste Viskosität auf. Die innere Reibung nimmt in der Reihenfolge $\text{H}_2\text{O} < \text{Ethanol} < \text{Isopropanol} < \text{Isobutanol} < \text{n-Hexanol} < \text{n-Oktanol} < \text{Cyclohexanol}$ zu. Die intermolekularen Wechselwirkungen (Van-der-Waals-Kräfte) steigen kontinuierlich an.

Tabelle 5-8: Auflistung der kinematischen Viskositäten der untersuchten Waschlösungen.

Lösung	20 °C $[\frac{mm^2}{s}]$	s ²	40 °C $[\frac{mm^2}{s}]$	s ²	60 °C $[\frac{mm^2}{s}]$	s ²
H ₂ O/MEA	1,320	0,16	0,935	0,02	0,695	0,02
H ₂ O/MEACO	1,574	0,03	1,030	0,03	0,768	0,02
Ethanol/DBU	1,642	0,04	1,202	0,04	1,044	0,09
Ethanol/DBU/CO ₂	2,467	0,09	1,812	0,07	1,563	0,30
Isopropanol/DBU	3,630	0,11	2,079	0,10	1,382	0,13
Isopropanol/DBU/CO ₂	4,669	0,16	2,758	0,06	1,920	0,05
Isobutanol/DBU	5,387	0,06	2,882	0,08	1,792	0,02
Isobutanol/DBU/CO ₂	8,484	0,10	4,833	0,16	3,023	0,17
n-Hexanol/DBU	6,220	0,13	3,908	0,07	2,458	0,07
n-Hexanol/DBU/CO ₂	10,696	0,024	6,032	0,147	3,782	0,194
Cyclohexanol/DBU	50,157 / 25 °C	0,62	22,245	0,55	9,495	0,25
Cyclohexanol/DBU/CO ₂	83,735 / 25 °C	1,8	34,482	0,76	13,828	0,23
Oktanol/DBU	11,503	0,17	7,797	0,22	3,604	0,05
Oktanol/DBU/CO ₂	13,811	0,36	7,291	0,15	4,149	0,24

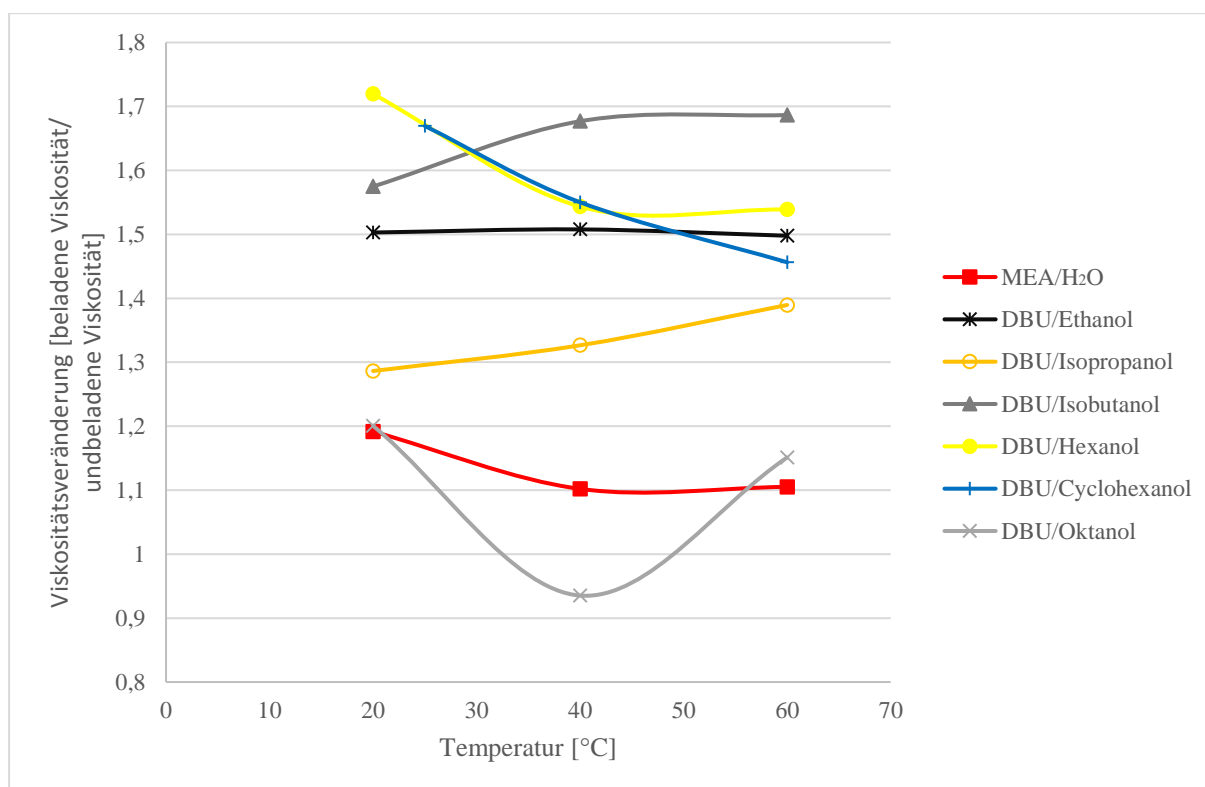


Abbildung 5-14: Viskositätsveränderung bezogen auf das Verhältnis von beladene Viskosität/unbeladene Viskosität.

Wird die Viskositätsänderung (der Quotient aus den Viskositäten der beladenen/unbeladenen Waschmittellösung) verglichen, so lässt sich keine Abhängigkeit von dem verwendeten Alkohol erkennen. H₂O/MEA weist mit dem Oktanol/DBU/-Gemisch die geringsten Veränderungen (~20 %) in der Viskosität auf. Danach kommt das Isopropanol/DBU-Gemisch mit rund 35 % Erhöhung der Viskosität. Die restlichen Waschmittellösungen liegen im Bereich zwischen 50-70 %. Wichtig ist, falls eines der getesteten Alkohol/DBU-Systeme in einer größeren Anlage getestet wird, dass die Erhöhung der Viskosität berücksichtigt werden muss.

5.2.4.2 Dichte

Wie bei der Viskosität wird eine Erhöhung der Dichte im beladenen Zustand erwartet. In Tabelle 5-9 werden die gemessenen Dichten dargestellt. Bei der Viskosität hatte das System H₂O/MEA den geringsten Wert, jedoch hat das Gemisch die höchste Dichte. Die Dichte wird für die Berechnung der dynamischen Viskosität η benötigt.

Tabelle 5-9: Dichte der untersuchten Waschlösungen mitsamt der Standardabweichung.

Lösung	20°C [$\frac{g}{ml}$]	s ²	40°C [$\frac{g}{ml}$]	s ²	60°C [$\frac{g}{ml}$]	s ²
H ₂ O/MEA	1,002	0,003	0,998	0,001	0,986	0,002
H ₂ O/MEACO ₂	1,038	0,005	1,033	0,0004	1,023	0,002
Ethanol/DBU	0,791	0,001	0,776	0,002	0,752	0,004
Ethanol/DBU/CO ₂	0,841	0,001	0,828	0,013	0,802	0,013
Isopropanol/DBU	0,785	0,0001	0,771	0,002	0,756	0,001
Isopropanol/DBU/CO ₂	0,811	0,002	0,801	0,001	0,785	0,002
Isobutanol/DBU	0,803	0,001	0,786	0,001	0,774	0,001
Isobutanol/DBU/CO ₂	0,847	0,001	0,831	0,001	0,813	0,002
n-Hexanol/DBU	0,812	0,004	0,808	0,007	0,803	0,008
n-Hexanol/DBU/CO ₂	0,811	0,006	0,801	0,002	0,785	0,003
Cyclohexanol/DBU	0,949 / 25 °C	0,001	0,931	0,011	0,915	0,004
Cyclohexanol/DBU/CO ₂	0,955 / 25 °C	0,0001	0,945	0,001	0,928	0,0003
Oktanol/DBU	0,822	0,007	0,813	0,001	0,803	0,005
Oktanol/DBU/CO ₂	0,843	0,001	0,830	0,001	0,814	0,003

Die Referenzwaschlösung hat wie erwartet die höchste Dichte, die Waschlösung Isopropanol/DBU dagegen die geringste. Das liegt an der ausgeprägten Wasserstoffbrückenbildung von H₂O, im Vergleich zu den Alkoholen, durch die H₂O eine geordnete Makrostruktur aufbaut. Die Alkohole sind ebenfalls in der Lage Wasserstoffbrückenbindungen einzugehen, jedoch wechselwirken die Wasserstoffatome nicht so stark mit den sie umgebenen anderen Atomen und es bildet sich eine weniger stark vernetzte Struktur.

5.2.4.3 Dynamische Viskosität (η)

Da die dynamische Viskosität, wie die kinematische Viskosität in der technischen Anwendung von großem Interesse ist, wird diese in Abbildung 5-15 dargestellt.

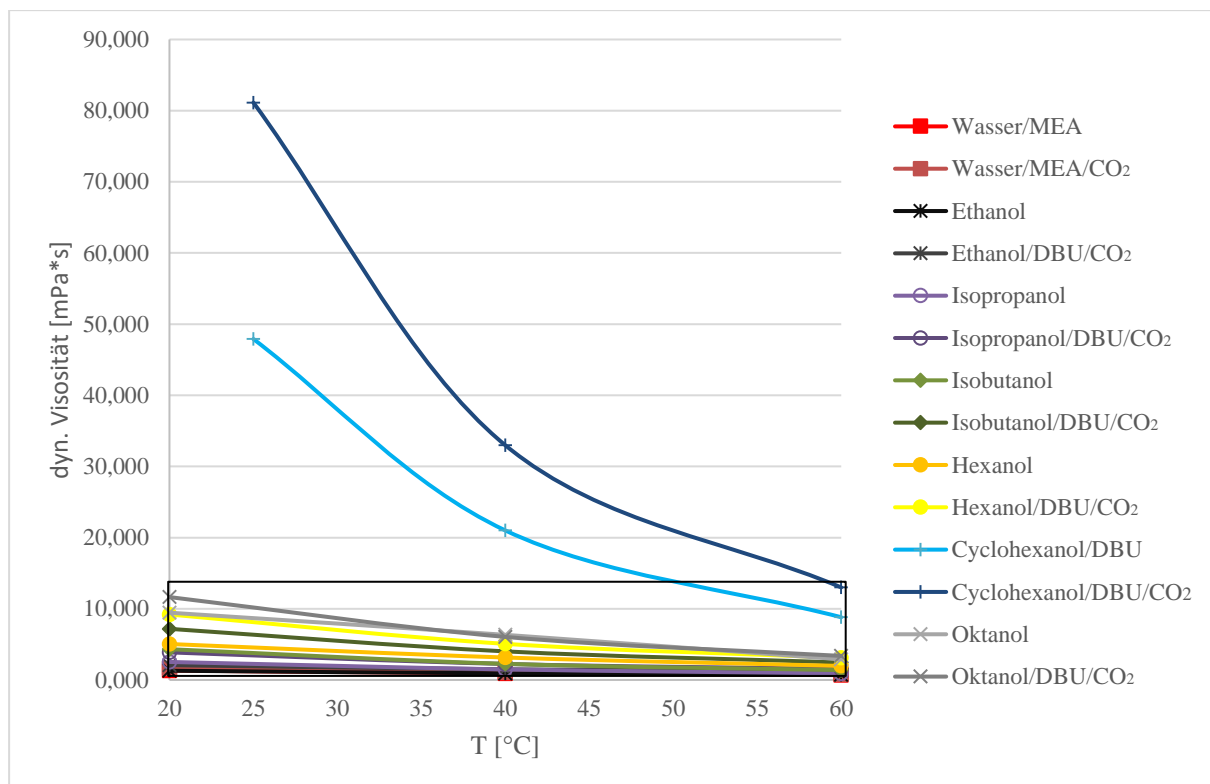


Abbildung 5-15: Dynamische Viskositäten der untersuchten Lösungen.

Auch hier wird der untere Abschnitt nochmals vergrößert dargestellt. Im Grunde sind die Verläufe der kinematischen Viskositäten gleich der dynamischen Viskositäten. Lediglich die höhere Dichte von H_2O sorgt dafür, dass die dynamischen Viskosität des $\text{H}_2\text{O}/\text{MEA}$ -Gemischs und des Ethanols sehr ähnlich sind. Da es sich bei der dynamischen Viskosität um eine berechnete Größe aus der kinematischen Viskosität und der Dichte handelt, wird die Standardabweichung nicht aufgelistet. Die unbeladene Ethanol-Waschlösung weist, aufgrund des Dichteinflusses, eine geringere dynamische Viskosität als die unbeladene H_2O -Waschlösung auf.

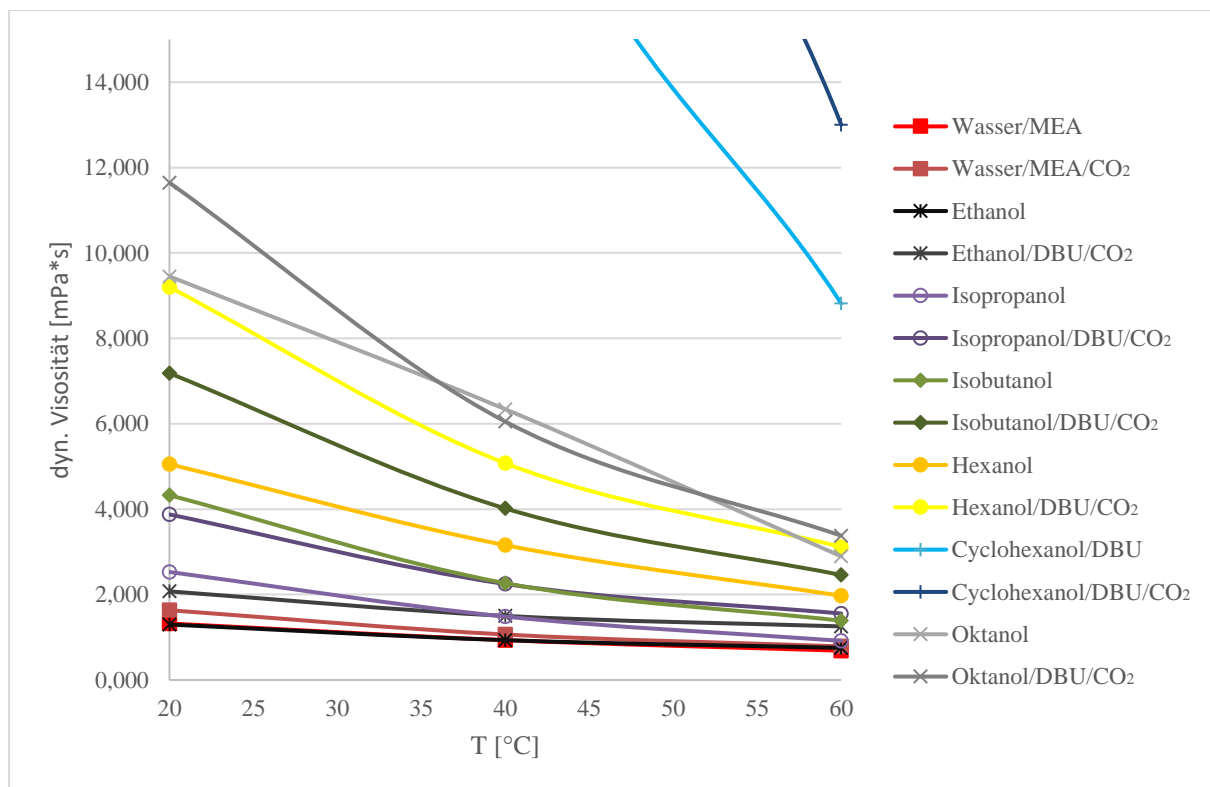


Abbildung 5-16: Vergrößerte Darstellung: der dynamischen Viskositäten.

Tabelle 5-10: Liste der dynamischen Viskositäten der untersuchten Waschlösungen.

	20°C [$\frac{mPa}{s}$]	40°C [$\frac{mPa}{s}$]	60°C [$\frac{mPa}{s}$]
H ₂ O/MEA	1,32	0,93	0,69
H ₂ O/MEACO ₂	1,63	1,07	0,79
Ethanol/DBU	1,30	0,93	0,75
Ethanol/DBU/CO ₂	2,08	1,50	1,26
Isopropanol/DBU	2,95	1,66	1,08
Isopropanol/DBU/CO ₂	3,88	2,25	1,56
Isobutanol/DBU	4,33	2,27	1,39
Isobutanol/DBU/CO ₂	7,18	4,02	2,46
n-Hexanol/DBU	5,05	3,16	1,97
n-Hexanol/DBU/CO ₂	9,20	5,08	3,12
Cyclohexanol/DBU	47,91	21,01	8,82
Cyclohexanol/DBU/CO ₂	81,13	32,98	13,00
Oktanol/DBU	9,45	6,34	2,90
Oktanol/DBU/CO ₂	11,6	6,05	3,38

5.2.5 Mikrowellenunterstützte Analysen

5.2.5.1 Absorptionsverhalten der Alkohol-DBU-Waschlösungen

Bei der Anzahl der Messungen wäre es zu unübersichtlich, jede einzelne Messung aufzuführen. Aus diesem Grund werden die Messungen aus den Messreihen gemittelt und in den zwei Phasen (Absorption und Desorption) unterteilt dargestellt.

In der Abbildung 5-17 sind die korrigierten Absorptionsverläufe (über den dargestellten Zeitraum (900 – 1500s) verglichen. Bei der Korrektur wurde der Dampfdruck der unbeladenen Waschlösung von dem sich einstellenden Druck der beladenen Waschlösung subtrahiert.

So lässt sich erkennen, dass die Waschmittel n-Hexanol/DBU, Oktanol/DBU, Isopropanol/DBU und MEA/H₂O sehr ähnlich absorbieren (Druckverlust ~1,5 bar), Cyclohexanol/DBU reduziert den Druck um 2,7 bar und den größten Druckverlust weist das Isobutanol/DBU-Waschmittel mit 3,7 bar auf.

5 Ergebnisse und Diskussionen

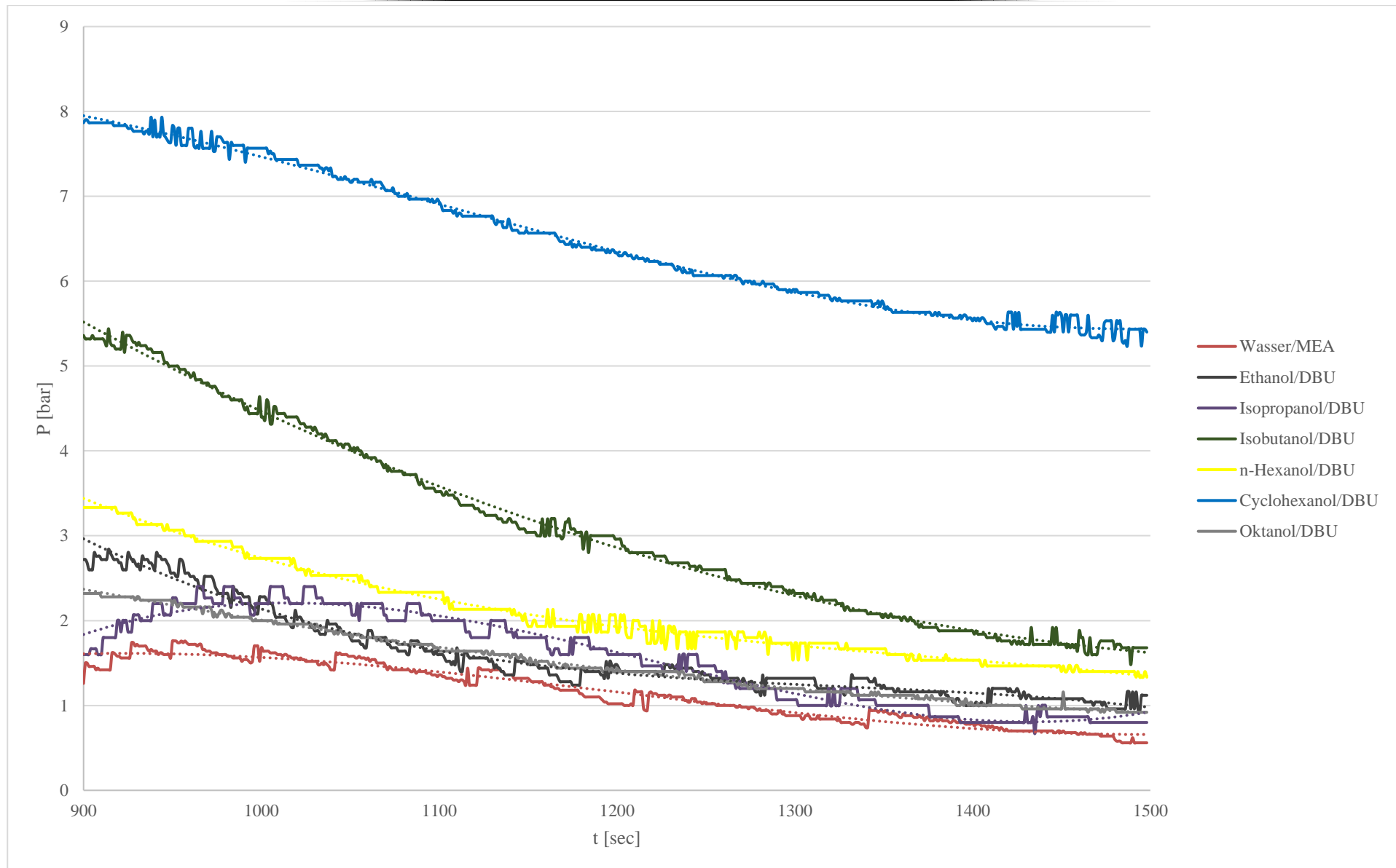


Abbildung 5-17 Korrigierte Druckverläufe der Absorption (Temperatur: 140 °C – 40 °C).

5.2.5.2 Desorptionsverhalten der Alkohol-DBU-Waschlösungen

In Abbildung 5-18 sind die gemittelten und korrigierten Desorptionsverläufe der jeweiligen beladenen Absorberlösungen im Bereich von 300 – 600 s (5 – 10 min) dargestellt. Der Vergleich des Desorptionsverhaltens der untersuchten beladenen Waschlösungen zeigt eindeutig, dass alle Waschmittel effektiver als das Referenzwaschmittel MEA/H₂O ($\Delta P \sim 1,6$ bar) desorbieren. Dabei zeigt sich, dass die Isopropanol/DBU/CO₂-Lösung ($\Delta P \sim 1,8$ bar) und die Oktanol/DBU/CO₂-Lösung ($\Delta P \sim 2,0$ bar) ungefähr gleich gut desorbieren. Die n-Hexanol/DBU/CO₂-Lösung liegt mit $\Delta P \sim 3,0$ bar im mittleren Bereich, während die Isobutanol/DBU/CO₂-Lösung ($\Delta P \sim 4,2$ bar) und die Cyclohexanol/DBU/CO₂-Lösung ($\Delta P \sim 6,6$ bar) das stärkste Desorptionsverhalten zeigen.

5 Ergebnisse und Diskussionen

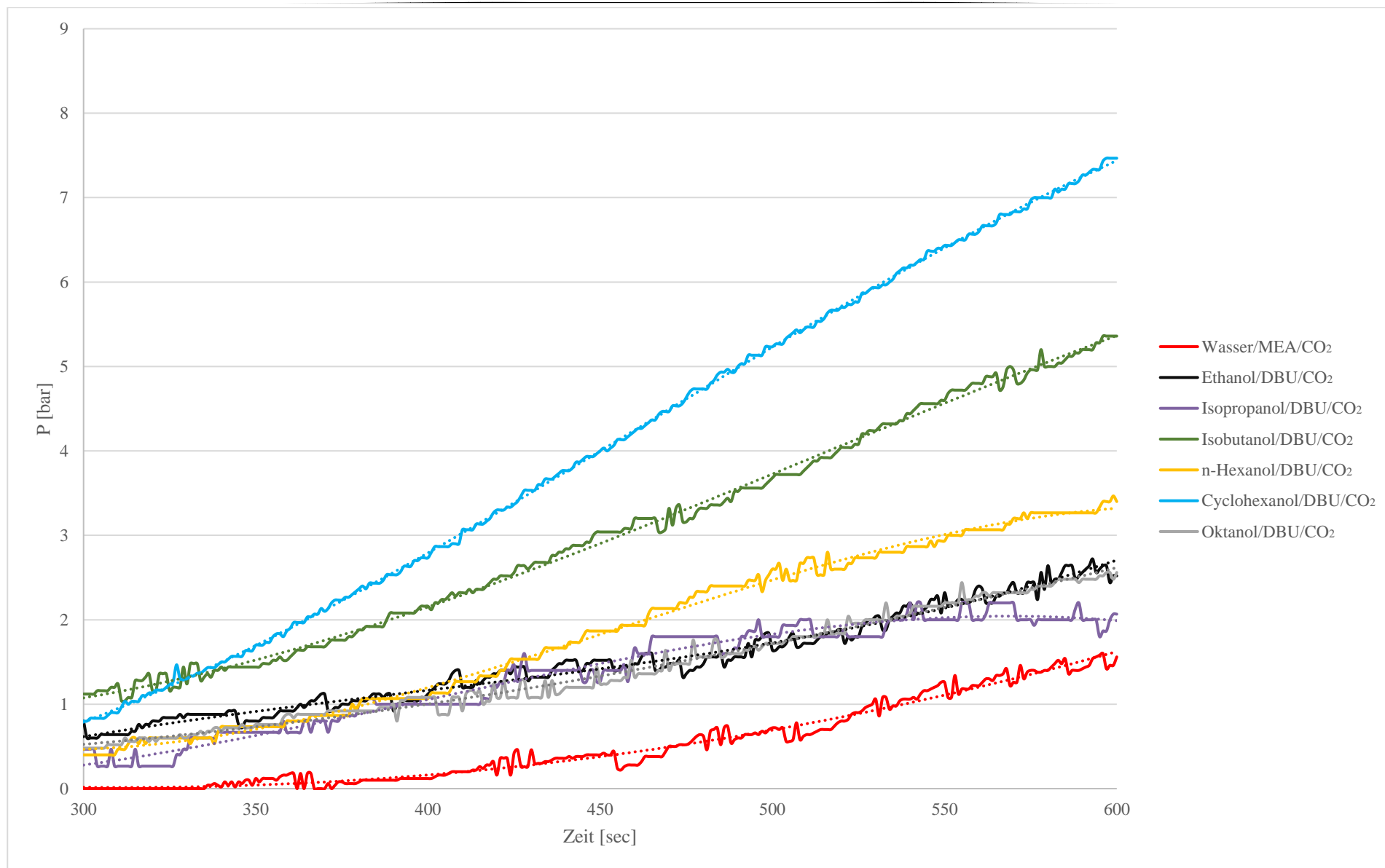


Abbildung 5-18 Korrigierter Druckverlauf der Desorption (Temperatur: 40 °C – 140 °C).

5.2.5.3 P-T-Diagramme

Aus den Daten und Mikrowellenmessungen lassen sich P-T-Diagramme darstellen und die entsprechende Desorptionstemperatur bestimmen. In Abbildung 5-19 sind die CO₂-Partialdrücke der einzelnen Waschlösungen im Vergleich dargestellt.

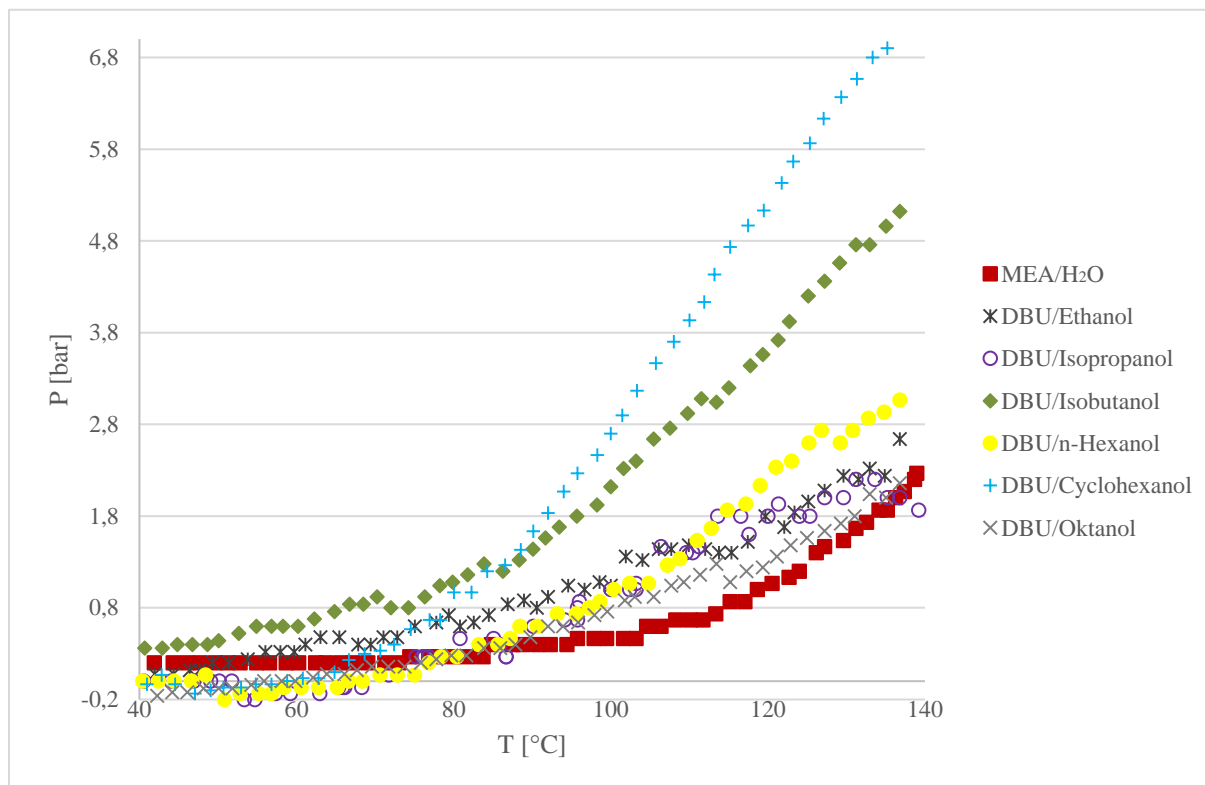


Abbildung 5-19: P-T-Diagramme der einzelnen Waschlösungen im Vergleich, DBU als Reaktand.

Die Waschlösungen Cyclohexanol/DBU und Isobutanol/DBU heben sich sichtbar hervor, während sich die restlichen Waschlösungen ähnlich verhalten. Das Cyclohexanol/DBU-Waschmittel weist die größte Druckentwicklung auf.

In Tabelle 5-11 sind die ermittelten Desorptionstemperaturen aufgelistet, dabei wird der höchste Wert in **rot** und der niedrigste Wert in **blau** dargestellt. Keine der Waschlösungen zeigt dabei eine besonderes niedrige Desorptionstemperatur auf. Die niedrigste Desorptionstemperatur mit 68 °C weist n-Hexanol auf und die höchste Desorptionstemperatur weist mit 96 °C die MEA/H₂O-Waschlösung auf.

Tabelle 5-11: Desorptionstemperaturen der verschiedenen Waschlösungen.

Waschlösung	Temperatur [°C]
MEA/H ₂ O	~ 96
Ethanol/DBU	~ 69
Isopropanol/DBU	~ 76
Isobutanol/DBU	~ 77
n-Hexanol/DBU	~ 68
Cyclohexanol/DBU	~ 73
n-Oktanol/DBU	~ 75

Alle ermittelten Desorptionstemperaturen der DBU-Waschlösungen liegen unterhalb der Referenzwaschlösung, was die Annahme, dass sich DBU-Monoalkylcarbonate thermisch leichter spalten lassen, als das MEA-Carbamat, unterstützt. Somit lässt sich sagen, dass die DBU-Waschlösungen prinzipiell mit weniger Energieaufwand regeneriert werden können.

5.2.5.4 Umsatz

Die Tabelle 5-12 zeigt die berechneten maximal erreichten Umsätze der Desorption, das bedeutet die maximale freigesetzte Stoffmenge CO₂ bezogen auf die zuvor im beladenen Absorber gebundene Stoffmenge CO₂. Bei dem Vergleich der Umsätze wird jeweils von 100 % Beladung des jeweiligen Waschmittels ausgegangen.

Im Vergleich der Umsätze ist das Cyclohexanol/DBU-Waschmittel das mit Abstand effektivste Waschmittel bei der Desorption mit einem Umsatz von ~ 75 %. Wie auch in den vorherigen Analysen zeigt sich, dass Isobutanol (52,2 %) und n-Hexanol (32,8 %) folgen. Die restlichen Waschlösungen ähneln sich sehr und unterscheiden sich nicht wesentlich voneinander.

Tabelle 5-12: Liste der maximal erreichten Umsätze der Desorption.

Absorber-system	MEA/H ₂ O	Ethanol/DBU	Iso-propanol/DBU	Iso-butanol/DBU	n- Hexanol/DBU	Cyclo-hexanol/DBU	Oktanol/DBU
U _(max.) [%]	23,6	28,4	24,7	52,2	32,8	74,7	24,9

Die Umsätze bei der Absorption sind in Tabelle 5-13 aufgelistet.

Tabelle 5-13: Liste der maximal erreichten Umsätze in den ersten 500 s nach Beendigung der isothermen Phase (Absorption).

Absorber-system	MEA/ H ₂ O	Ethanol/ DBU	Iso- propanol/ DBU	Iso- butanol/ DBU	n- Hexanol/ DBU	Cyclo- hexanol/ DBU	Oktanol/ DBU
U _(max.) [%]	16,3	12,1	16,0	32,7	17,1	20,0	9,3

Die mit Abstand geringsten Absorption, unter diesen Bedingungen, weist die Oktanol-Waschlösung mit ~9 % auf, während die Isobutanol-Waschlösung die größte Absorption mit ~ 33 % aufweist. Die Referenz-Waschlösung liegt mit ~ 16 % im mittleren Bereich, einen sehr ähnlichen Umsatz zeigt die Isopropanol-Waschlösung (~16 %) und geringeren Umsätze zeigt die Ethanol-Waschlösung mit ~ 12 %. Geringfügig bessere Ergebnisse weisen die n-Hexanol-Waschlösung mit ~ 17 % und die Cyclohexanol-Waschlösung mit 20 % auf.

5.2.5.5 Gleichgewichtskonstante K

Es wurden die Gleichgewichtskonstanten der einzelnen Waschlösungen der Desorption und Absorption berechnet. In Abbildung 5-20 ist die Gleichgewichtskonstante der Desorption in Abhängigkeit zur Temperatur dargestellt. Auch bei dem Vergleich der Gleichgewichtskonstanten zeigt sich, dass die Cyclohexanol/DBU- und Isobutanol/DBU-Waschlösungen herausragen.

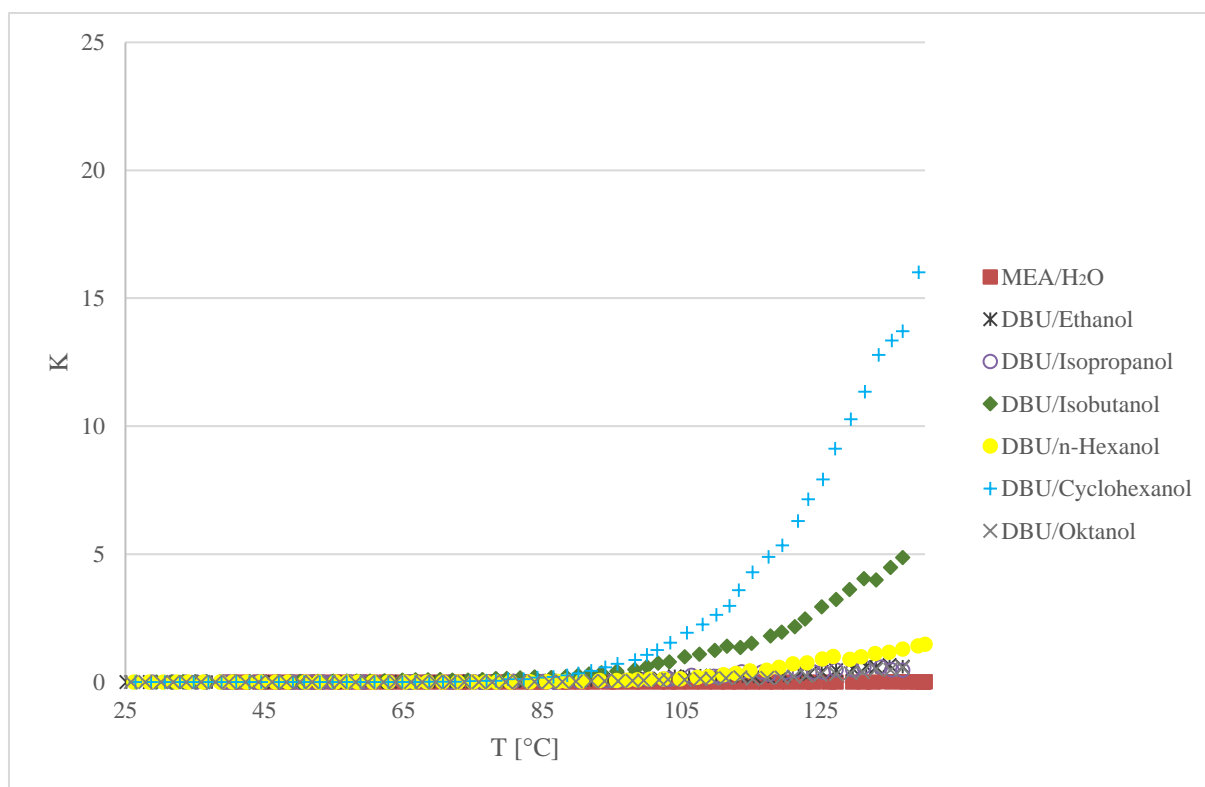


Abbildung 5-20: Die Auftragung der Gleichgewichtskonstante der Desorption von den beladenen Waschlösungen → unbeladene Waschlösungen + CO₂ in Abhängigkeit von T.

Um eine bessere Übersicht der Gleichgewichtskonstanten der Alkohol/DBU-Wäscher und MEA/H₂O zu erhalten, wird die gleiche Abbildung ausschließlich im Bereich von 0 – 1 in Abbildung 5-21 dargestellt.

Im Vergleich der Gleichgewichtskonstanten zeigt sich, dass die Gleichgewichtslage der Alkohol/DBU-Waschlösungen im Vergleich zum Referenzwaschmittel stärker auf der Seite von CO₂ und Alkohol/DBU liegen. Eindeutig zu erkennen ist der im Vergleich außerordentliche K-Wert für das Cyclohexanol/DBU- und Isobutanol/DBU-Gemisch. Anschließend kommt das n-Hexanol/DBU-Gemisch. Die restlichen Absorbersysteme haben einen Gleichgewichtswert unter 1. Bemerkenswert ist, dass das Referenzwaschmittel im Vergleich einen sehr geringen K-Wert besitzt (vgl. Kap. 5.1.4.3). Ab ~85 °C ist ein starker Anstieg der K-Werte von Cyclohexanol und Isobutanol zu erkennen. Das bedeutet, dass das Gleichgewicht auf der Seite des CO₂ und des verwendeten Absorbersystems liegt. Dieser Effekt ist bei den anderen Waschlösungen erst oberhalb von 100 °C zu beobachten. Diese Rangfolge der Waschlösungen deckt sich mit den vorherigen Ergebnissen und war so zu erwarten.

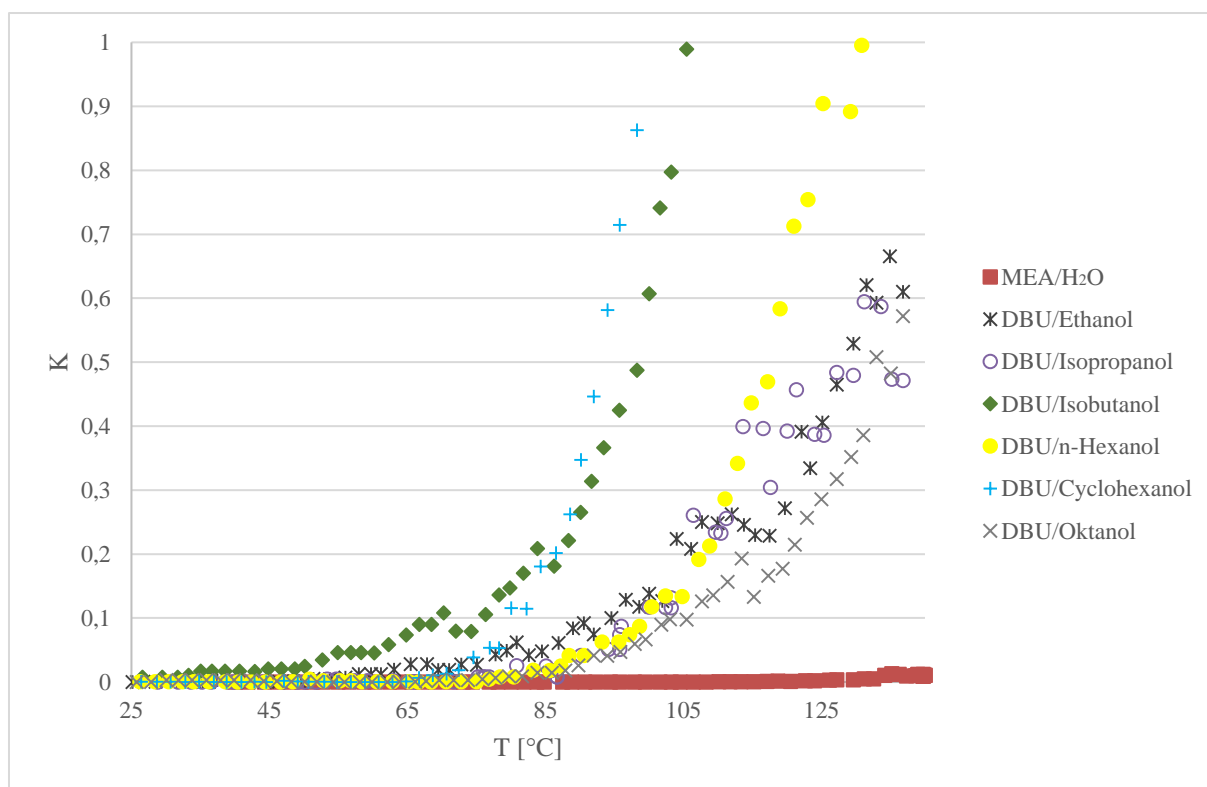


Abbildung 5-21: Die Gleichgewichtskonstante der Desorption im Bereich $0 < K < 1$.

In der nachfolgenden Abbildung 5-22 wird die Gleichgewichtskonstante der Absorption dargestellt. Die untersuchten Waschlösungen verhalten sich während der Absorption umgekehrt zur Desorption. Bei diesem Vergleich zeigt sich die Stärke der MEA-Waschlösung, da diese eine extrem hohe Gleichgewichtskonstante bei der Absorption zeigt und die anderen Waschlösungen im direkten Vergleich wesentlich geringere Gleichgewichtskonstanten haben. So weisen die Waschlösungen, die vorher bei der Desorption sehr gute Gleichgewichtslagen zugunsten der Freisetzung von CO_2 aufwiesen, erwartungsgemäß, geringere Gleichgewichtskonstanten auf. Um eine bessere Übersicht der Gleichgewichtskonstanten der Alkohol/DBU-Wäscher und MEA/ H_2O während der Absorption zu erhalten, wird die gleiche Abbildung ausschließlich im Bereich von 0 – 20 in Abbildung 5-23 dargestellt.

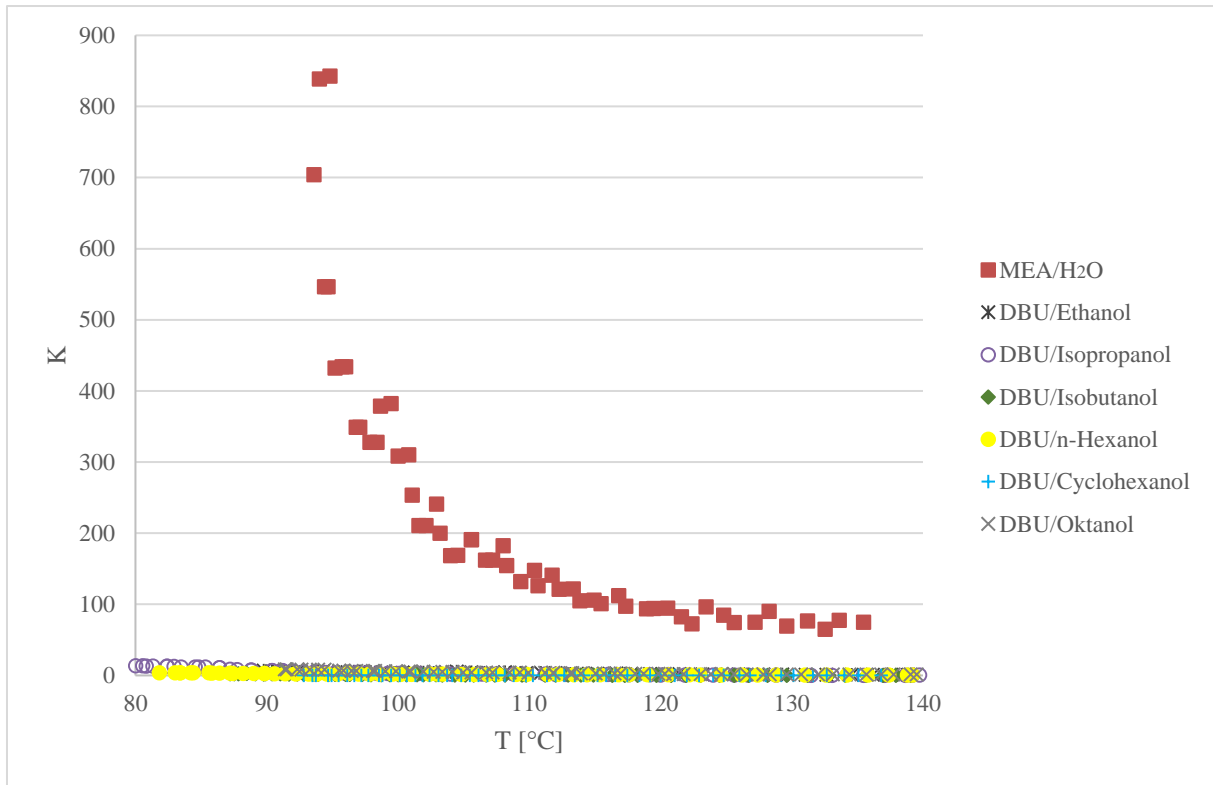


Abbildung 5-22: Die Auftragung der Gleichgewichtskonstante der Absorption von den beladenen Waschlösungen → unbeladene Waschlösungen + CO₂ in Abhängigkeit von T .

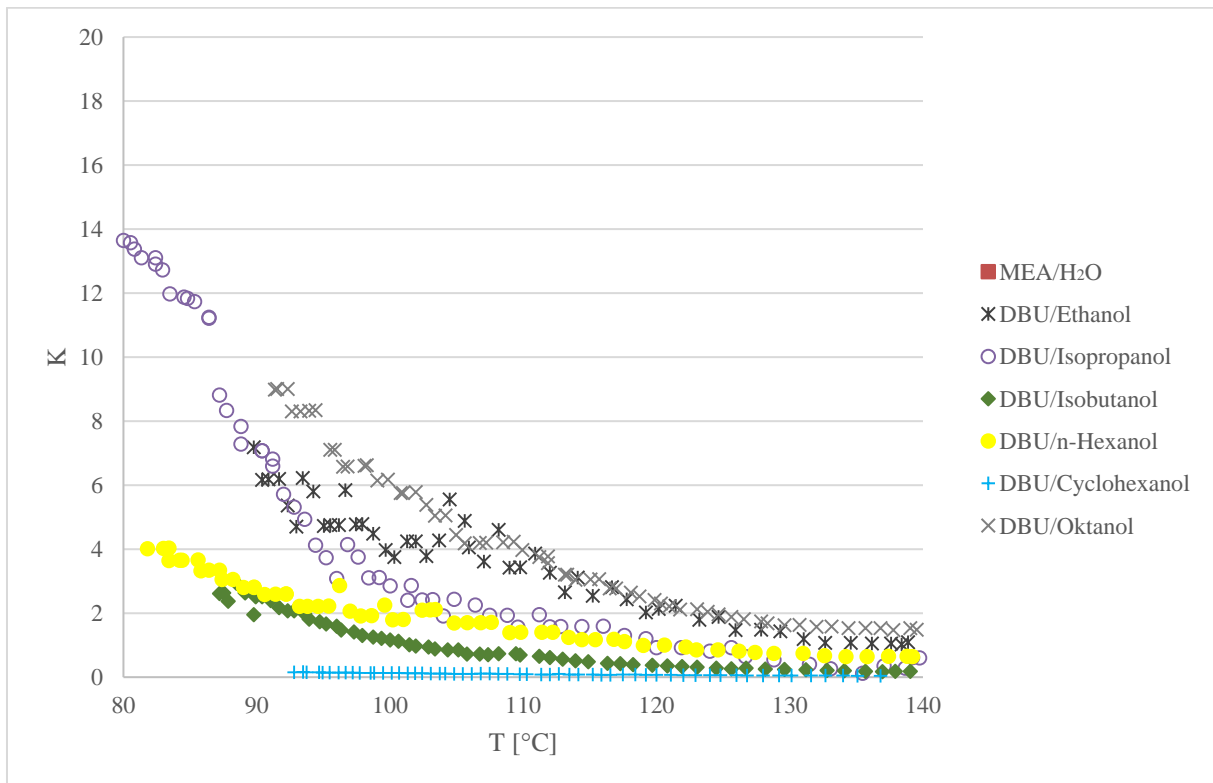


Abbildung 5-23: Die Gleichgewichtskonstante der Absorption im Bereich $0 < K < 20$

5.2.6 Rezyklierung des Laktams N-(3-Amino-propyl)- ϵ -caprolactam

Da Wasserdampf bei einer Verbrennung in sämtlichen Gasen, die für die Arbeit infrage kommen, enthalten ist, lässt sich eine Ringöffnungsreaktion von DBU zu N-(3-Amino-propyl)- ϵ -caprolactam nicht unterdrücken (vgl. Abbildung 2-17, Kap. 2.5.1). Die Synthese von DBU geht von diesem Lactam aus, so dass sich unter den in der Literatur zu findenden Bedingungen, die Rezyklierung mittels p-Toluensulfonsäure und Xylen an einer Wasserabscheideapparatur durchgeführt werden kann. Das Lösungsmittel muss vorher destillativ entfernt werden. Es stellt keine große Problematik dar, diese Ringschließung mittels einer Wasserabscheidung mittels p-Toluensulfonsäure (Katalysator) und Xylen (Lösemittel) unter Rückfluss mit einer Ausbeute von 92 % durchzuführen. Nach vollendeter Destillation und Wasserabscheidung kann wieder eine regenerierte Waschlösung angesetzt werden. Es konnte kein alternatives Aufbereitungsverfahren gefunden werden.

5.2.7 Zwischenergebnis

In der Literatur finden sich verschiedene Veröffentlichungen zu DBU als CO₂-Absorber und alle Arbeitsgruppen kamen zu dem Ergebnis, dass DBU Potenzial hat (vgl. Kap. 2.5.1). Anders als in der Literatur verfolgt diese Arbeit den Ansatz DBU mit einem Alkohol zu mischen und das entstehende Alkoholat mit CO₂ reagieren zu lassen und zudem dessen Rezyklierbarkeit zu untersuchen. Es konnte gezeigt werden, dass Waschlösungen basierend auf DBU und einem Alkohol (auch gleichzeitig das Lösungsmittel) als CO₂-Absorber verwendet und rezykliert werden können. Die Anfälligkeit gegenüber H₂O beeinträchtigt das Anwendungsgebiet, wässrige DBU-Waschlösungen wandeln sich, wie in Abbildung 5-10 zu erkennen ist, um. Es eignet sich für wasserarme Anwendungen, wie z.B. Biogasanlagen und Grubengasaufbereitung oder bei Anwendungen in denen Restwasser ohnehin abgetrennt werden soll (z.B. zur Herstellung hochreinen CO₂). Eine kontinuierliche UV-Vis-kontrollierte Apparatur konnte nicht etabliert werden, da die Extinktionskoeffizienten der beladenen und unbeladenen Waschlösungen zu unterschiedlich sind und die Fehlerabweichungen zu groß sind. ATR-FT-IR-Messungen sind ebenfalls nicht möglich gewesen, da die jeweiligen Monoalkylcarbonate zum einem sehr gut im entsprechenden Alkohol löslich sind und nicht präzipitieren. Zum anderen sind diese thermisch instabil (siehe Spalte T_{Desorption} der untenstehenden Tabelle) und zerfallen rasch unter CO₂-Abgabe. Schwerpunkt war darum die Auswertung der Messungen mit dem Mikrowellensystem. In Tabelle 5-14 sind die wichtigsten bestimmten Parameter aufgelistet, wobei der rote Wert das niedrigste und der blaue Wert das höchste Ergebnis widerspiegelt.

Tabelle 5-14: Auflistung der verschiedenen bestimmten Parameter.

Absorberlösung	Umsatz Absorption [%]	Umsatz Desorption [%]	T _{Desorption} [°C]
MEA/H ₂ O	23,7	16,3	96
Ethanol/DBU	28,4	12,1	87
Isopropanol/DBU	24,7	26	80
Isobutanol/DBU	52,2	32,7	77
n-Hexanol/DBU	32,8	17,01	72
Cyclohexanol/DBU	74,7	20	73
Oktanol/DBU	24,9	9,3	75

Die drei besten Waschmittel-Lösungen bezogen auf die extrapolierte Desorptionstemperatur stellen die Gemische n-Hexanol/DBU (T_{Desorp.} ~ 72 °C), Cyclohexanol/DBU (T_{Desorp.} ~ 73 °C) und Oktanol/DBU dar. Der Gesamteindruck wird durch die Betrachtung der Umsätze abgerundet. Auch hier ist die Reihenfolge bei der Desorption Cyclohexanol/DBU, Isobutanol/DBU und n-Hexanol/DBU und bei der Absorption Isobutanol/DBU, Isopropanol/DBU und Cyclohexanol/DBU. Die qualitative Bestimmung der Gleichgewichtskonstante rundet das bis hier gemacht Bild der Waschlösungen ab. Die Cyclohexanol- und Isobutanol-Waschlösungen zeigen einen starken Anstieg des jeweiligen K-Werts ab ~85 °C, während die verbleibenden Waschlösungen diesen Anstieg erst oberhalb von 100 °C aufweisen.

Die Viskosität ist ein wichtiger Einflussfaktor bei der Absorption und Desorption. Bei der Betrachtung der Viskositäten zeichnen sich die unterschiedlichen Verhaltensweisen der Waschlösungen gut ab. Hier stach besonders die Cyclohexanol-Waschlösung (bei 40 °C $34,482 \frac{\text{mm}^2}{\text{s}}$) heraus und danach folgten der Reihe nach in absteigender Folge:

- Oktanol/DBU/CO₂ (bei 40 °C $7,291 \frac{\text{mm}^2}{\text{s}}$),
- n-Hexanol/DBU/CO₂ (bei 40 °C $6,032 \frac{\text{mm}^2}{\text{s}}$),
- Isobutanol/DBU/CO₂ (bei 40 °C $4,833 \frac{\text{mm}^2}{\text{s}}$),
- Isopropanol/DBU/CO₂ (bei 40 °C $2,758 \frac{\text{mm}^2}{\text{s}}$),
- Ethanol/DBU/CO₂ (bei 40 °C $1,812 \frac{\text{mm}^2}{\text{s}}$) und

- MEACO/H₂O (bei 40 °C $1,030 \frac{mm^2}{s}$).

Die Ursache für die herausragenden Werte von Cyclohexanol und Isobutanol ist in deren Geometrie zu suchen. Die sterische Hinderung von Cyclohexanol und Isobutanol sorgen bei den jeweiligen Monoalkylcarbonaten für eine gute Abgangsgruppe und somit für ein gutes Desorptionsvermögen. Die Alkoholgruppe des Cyclohexanols wird in äquatorialer Stellung stehen, das diese Konformation einen energetischen Vorteil von 2,5 kJ/mol hat. Bei Isobutanol gibt es einen neopentyl-ähnlichen Zustand. Die Alkoholatstrukturen sind durch die intramolekularen Wechselwirkungen stabilisiert und dadurch gute Nukleophile.

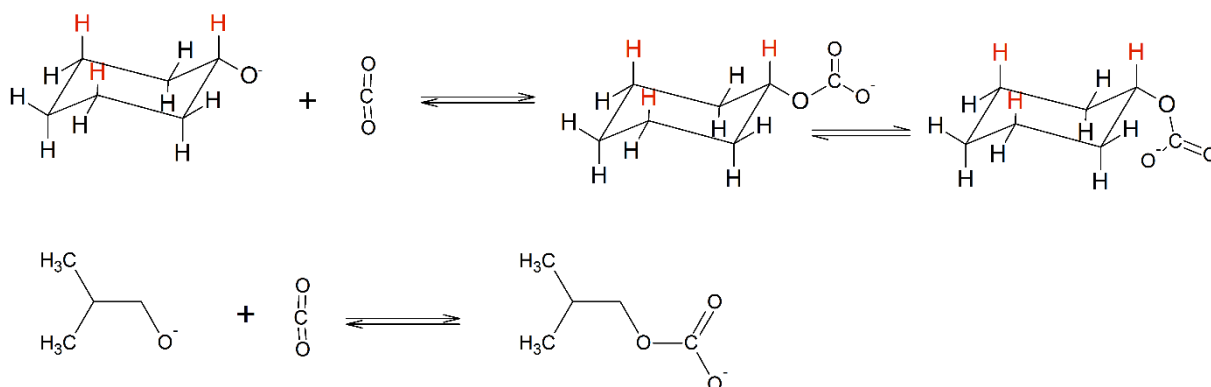


Abbildung 5-24: Isobutylat/Monoisobutylcarbonat und Cyclohexanolat/Monocyclohexylcarbonat

Im Vergleich hierzu sind die verwendeten linearen Alkohole schlechtere Absorber. Die Rezyklierung und Aufarbeitung aller DBU/Alkohol-Waschlösungen ist einfach. Dabei wird in einer Rückflussapparatur mit Wasserabscheider zuerst das Lösungsmittel destilliert und dann mit Toluol und p-Toluolsulfonsäure das DBU wiederhergestellt.

Es wurden jeweils mit derselben Probenlösung 10 Zyklen, die die Absorption und die Desorption beinhalteten, durchgeführt. In Abbildung 5-25 sind die einzelnen Mikrowellenmessungen einer beladenen DBU/Cyclohexanol-Waschlösung exemplarisch abgebildet. Abschließend wurde die überprüfte Waschlösung in einer Rückflussapparatur desorbiert und danach wieder mit CO₂ begast und der Massenzuwachs bestimmt. Dabei wurde kein Verlust des Absorptionsvermögens beobachtet.

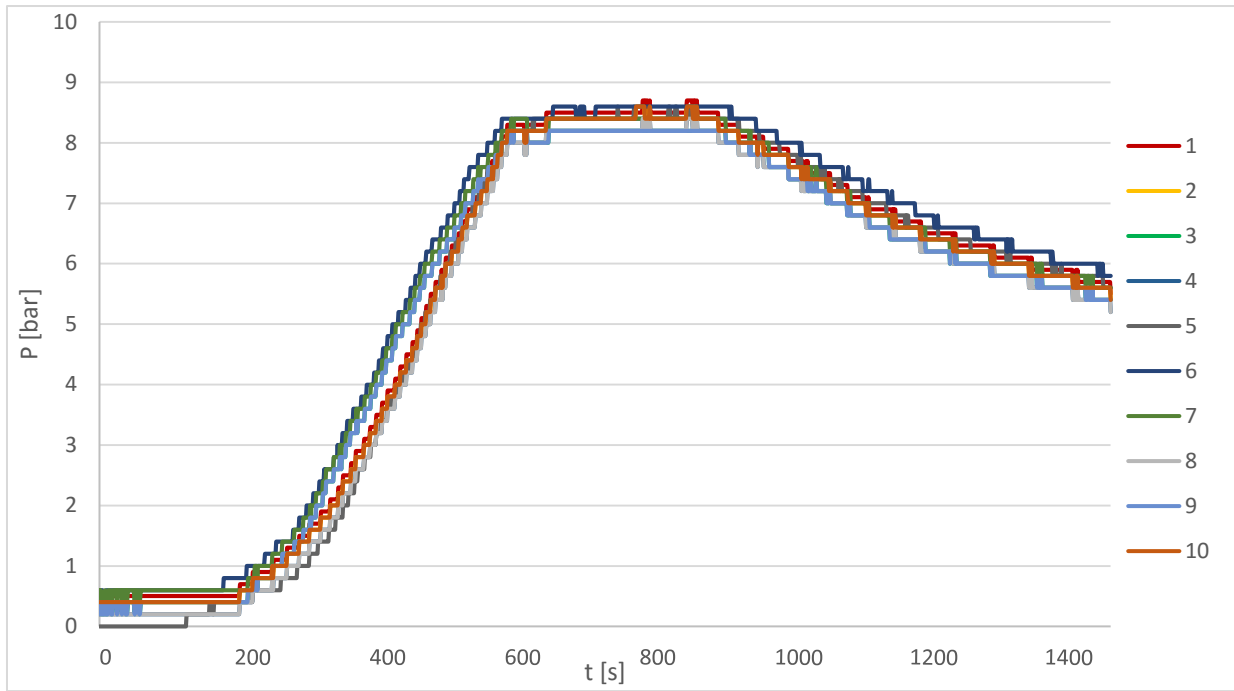


Abbildung 5-25: Zusammenfassung der 10 Zyklen einer DBU/Cyclohexanol-Waschlösung.

5.3 Guanidiniumhydroxid

5.3.1 CO₂-Absorption

In Kap. 2.5.2 wurden die unterschiedlichen Reaktionsmöglichkeiten beschrieben. Da Guanidin zu reaktiv ist, wurde hier in der vorliegenden Arbeit das Guanidiniumhydroxid als alternativer CO₂-Absorber ausgewählt. Bei den Versuchen ausgehend von einer 10 m%-igen GdmOH-Lösung wurde immer ein Massenzuwachs passend zu einer 1:1 Umsetzung ermittelt. Zudem hat sich stets ein pH-Wert $\sim 8,3$ eingestellt. Diese sind Indizien für die Bildung des Hydrogencarbonats, was jedoch als Beweis unzureichend ist.

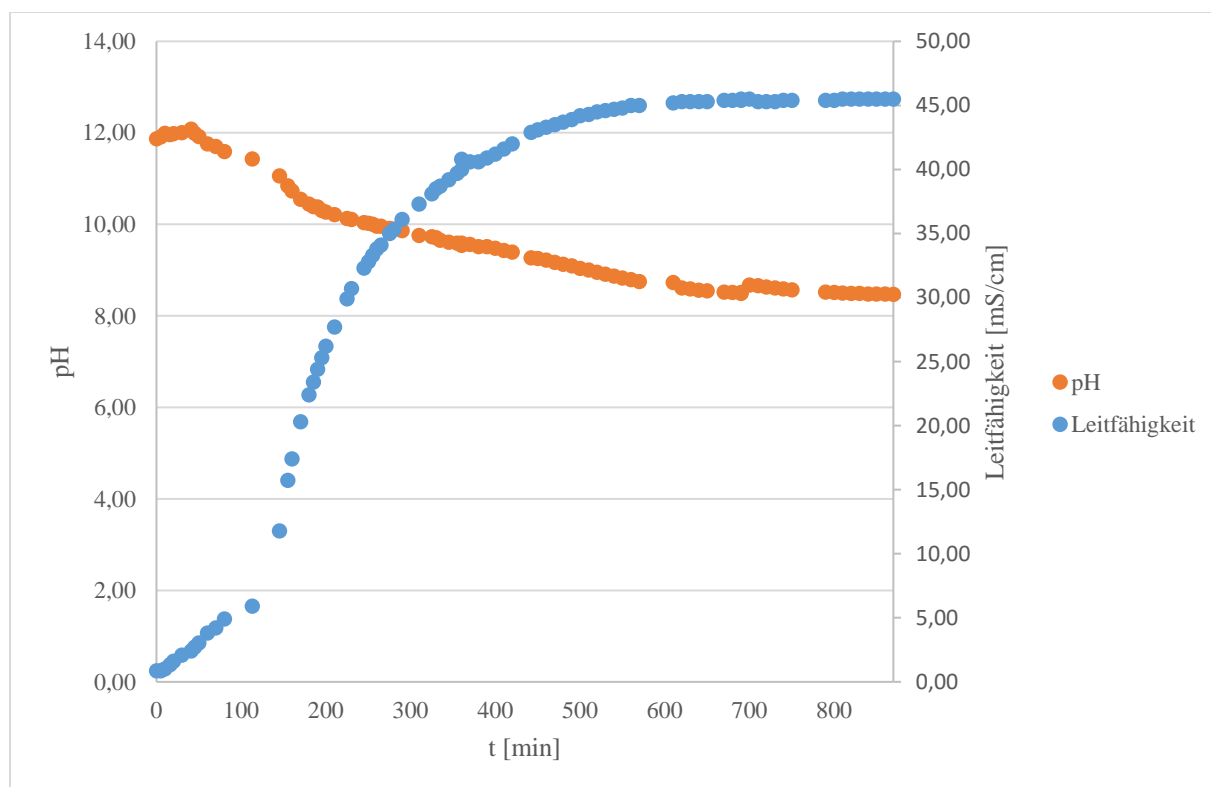


Abbildung 5-26: Konduktometrischer und potentiometrischer Verlauf bei CO₂-Absorption einer GdmOH-Lösung.

In Abbildung 5-26 wird der potentiometrische und konduktometrische Verlauf der CO₂-Absorption einer 10 m%-igen GdmOH-Lösung dargestellt. Es ist dabei erkennbar, dass die Waschlösung sich auf einen pH-Wert von $\sim 8,5$ einstellt. Es fällt auf, dass die Leitfähigkeit entgegen jeglicher Erwartung von $0,86 \frac{\text{mS}}{\text{cm}}$ auf $45,5 \frac{\text{mS}}{\text{cm}}$ ansteigt, anstatt sich, wie bei Hydroxidlösungen typisch, zu verringern. Um einen Vergleich der Leitfähigkeiten mit einer ähnlichen Absorberlösung zu erhalten, wird als Vergleichslösung nicht MEA, sondern eine KOH-Lösung herangezogen ($r_{\text{S},K^+} = 133 \text{ pm}$). Dieser Wechsel wird durchgeführt, um einen besseren Vergleich der Waschlösungen zu bekommen. Durch den Vergleich mit einer KOH-Waschlösung werden zwei Hydroxid-Wäscher verglichen, deren Anionen auch den gleichen

hydrodynamischen Radius haben. Die anfängliche Leitfähigkeit der GdmOH-Lösung ist im Vergleich zu einer äquimolaren KOH-Lösung sehr gering.

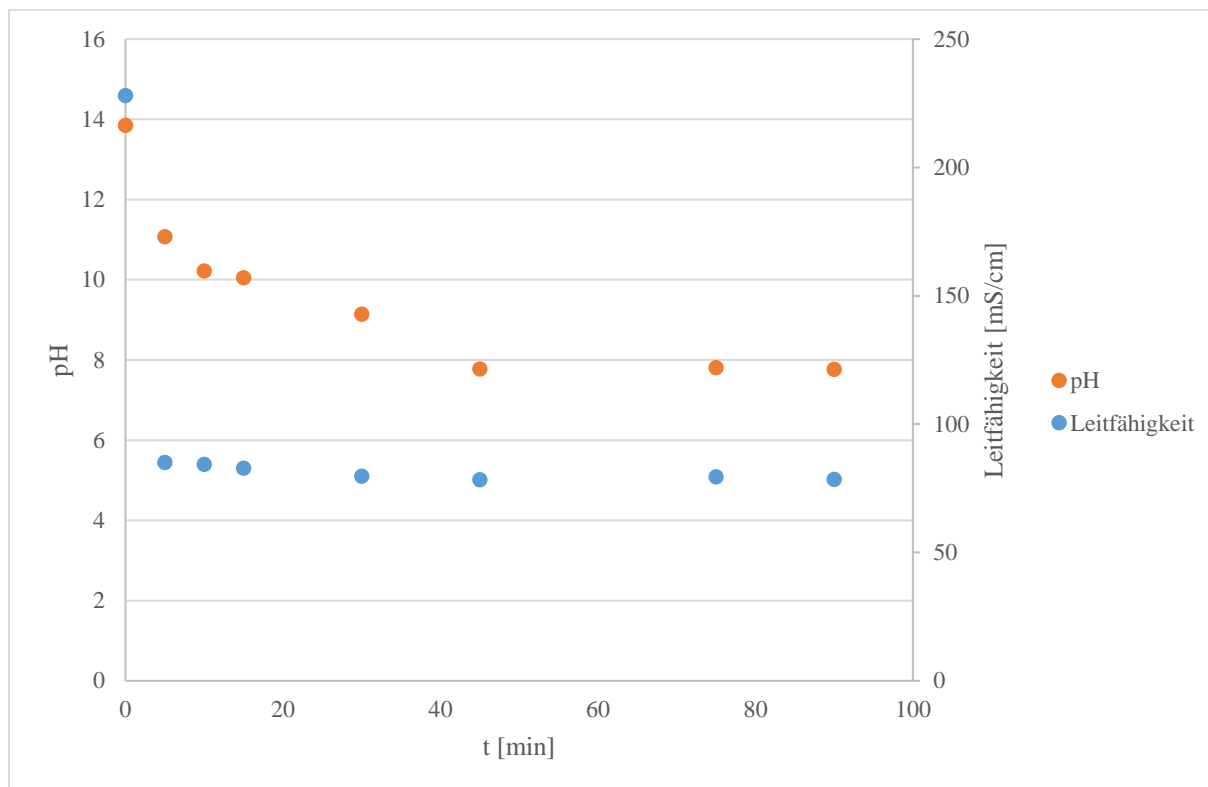


Abbildung 5-27: Potentiometrischer und konduktometrischer Verlauf der CO₂-Aufnahme einer KOH-Lösung.

In Abbildung 5-27 werden die Leitfähigkeit und der pH-Wert von der unbeladenen Waschlösung und einer Waschlösung, die 75 min mit CO₂ begast wurde aufgelistet. Ergänzend wurde die Referenz-Waschlösung mit aufgeführt.

Tabelle 5-15: Vergleich der Anfangs- und Endleitfähigkeiten von GdmOH- und KOH-H₂O-Lösungen.

	GdmOH/H ₂ O-Lösung	KOH/H ₂ O -Lösung	MEA/H ₂ O-Lösung
Leitfähigkeit Anfang: (Beladungsgrad: 0 m%)	0,86 $\frac{mS}{cm}$	228 $\frac{mS}{cm}$	1,18
Leitfähigkeit Ende (nach 75 min.):	45,5 $\frac{mS}{cm}$ (Beladungsgrad: 100 m%)	78,5 $\frac{mS}{cm}$ (Beladungsgrad: 88 m%)	28 (Beladungsgrad: 60 m%)
pH Anfang	12	13,9	12,7
pH Ende (nach 75 min)	8,4	7,8	8,83

Wird der Umstand berücksichtigt, dass sich die OH^- -Ionen beim Guanidinium $^+$ -Ion innerhalb der Solvathülle des Kations befinden und nicht frei beweglich sind, wie die in der KOH-Lösung, wird deutlich warum die anfängliche Leitfähigkeit gering ist. Guanidiniumcarbonat weist unter den gleichen Bedingungen eine Leitfähigkeit von $0,83 \frac{\text{mS}}{\text{cm}}$ auf. Die Werte der GdmOH/ H_2O -Waschlösung entsprechen eher einer Amin-Waschlösung (wie die Referenzwaschlösung MEA) als einer Hydroxid-Waschlösung.

5.3.1 UV-Vis-Messungen

UV-Vis-Messungen konnten nicht zur Aufklärung der Struktur des Addukts beitragen. Die Messungen zeigen keine signifikante Unterscheidung. Es konnten keine Parameter gefunden werden, um eine kontinuierliche UV-Vis-kontrollierte Konzentrationsbestimmung umzusetzen.

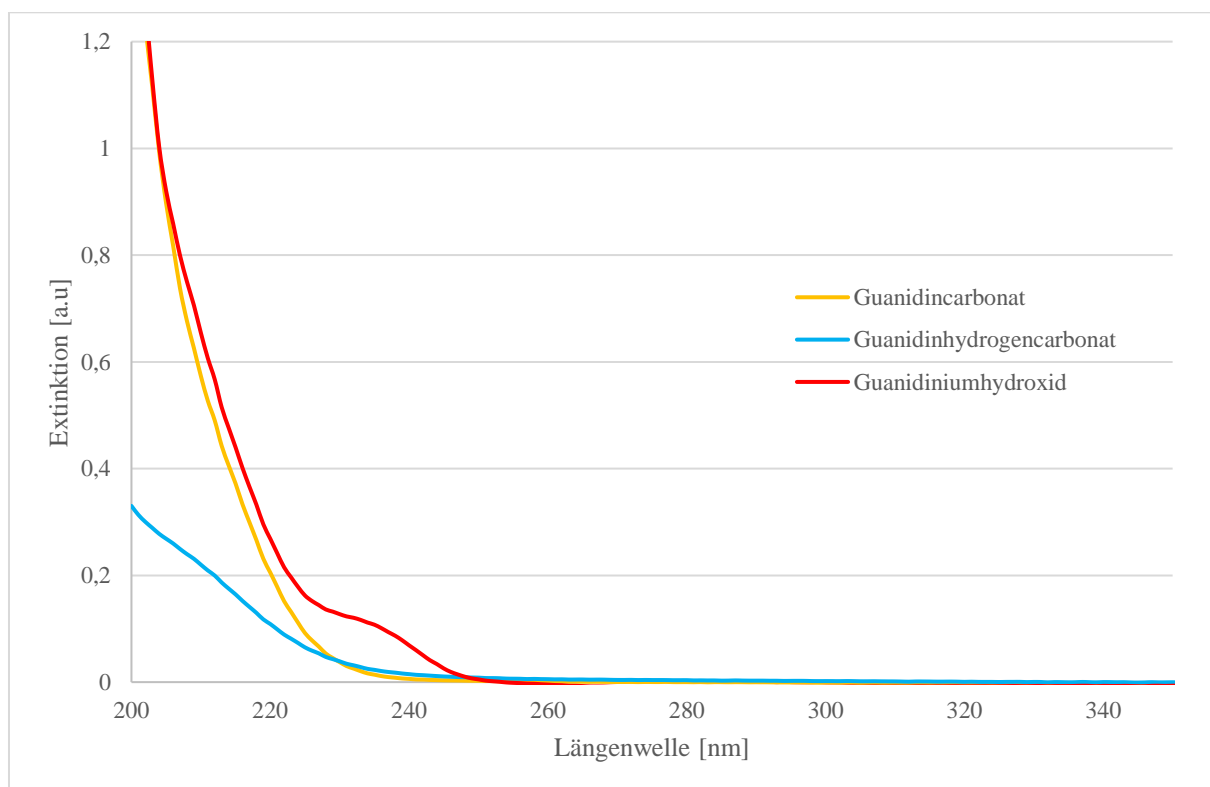


Abbildung 5-28: UV-Vis-Vergleich von GdmOH-, Gdm $_2$ CO $_3$ - und GdmHCO $_3$ -H $_2$ O-Lösungen, jeweils als 10 m%-ige Lösung).

5.3.2 Viskosität und Dichte

5.3.2.1 Kinematische Viskosität

Von der Guanidiniumhydroxid-Waschlösung wurden ebenso wie bei den DBU-Waschlösungen die kinematischen und dynamischen Viskositäten sowie die Dichte gemessen und nachfolgend über den Beladungsgrad dargestellt. Die Viskositäten wurden nur bei 20 °C und 40 °C ermittelt, da die Lösungen bei 40 °C anfangen zu desorbieren und bei 60 °C gab es keine reproduzierbaren Ergebnisse. Es ist nunmehr mit dem genaueren Verständnis der Guanidinium-Ionen nicht weiter verwunderlich, dass die Viskositäten sich kaum verändern. Erst ab einem Beladungsgrad von ~ 50 m% zeigt sich eine merkliche Veränderung. Jedoch bedeutet eine Veränderung, eine Steigerung bei einem Beladungsgrad von 100 m% bezogen auf die Anfangsviskosität von 0,88

auf $1,46 \frac{\text{mm}^2}{\text{s}}$. Weiterhin lässt sich reproduzierbar mehr als 100 m% mit einer

Guanidiniumhydroxid-Lösung aufnehmen (maximal ~ 104 %). Dabei handelt es sich um den Effekt der zusätzlichen physisorptiven Absorption durch die Waschlösung. Das überschüssige CO₂ wird langsam nach dem Ende der Begasung wieder abgegeben. Wird die beladene Waschlösung nach einigen Minuten (~ 10 min. Ruhezeit) nochmals ausgewogen, so ist das überschüssige CO₂ zur Gänze desorbiert. Die Abbildung 5-29 stellt den Verlauf der kinematischen Viskosität über den Beladungsgrad und zwei verschiedenen Temperaturen dar. Die Tabelle 5-16 listet die Standardabweichungen der gemessenen GdmOH-/GdmHCO₃-H₂O-Lösungen auf. Werden die prozentualen Abweichungen betrachtet, fällt auf, dass die Ungenauigkeit gerade bei den 20 °C-Messungen ab 64,3 m% stark zunimmt. Daraus kann abgeleitet werden, dass es einen stärkeren Einfluss der Temperatur auf die beladenen GdmHCO₃- als auf die GdmOH-H₂O-Lösungen gibt

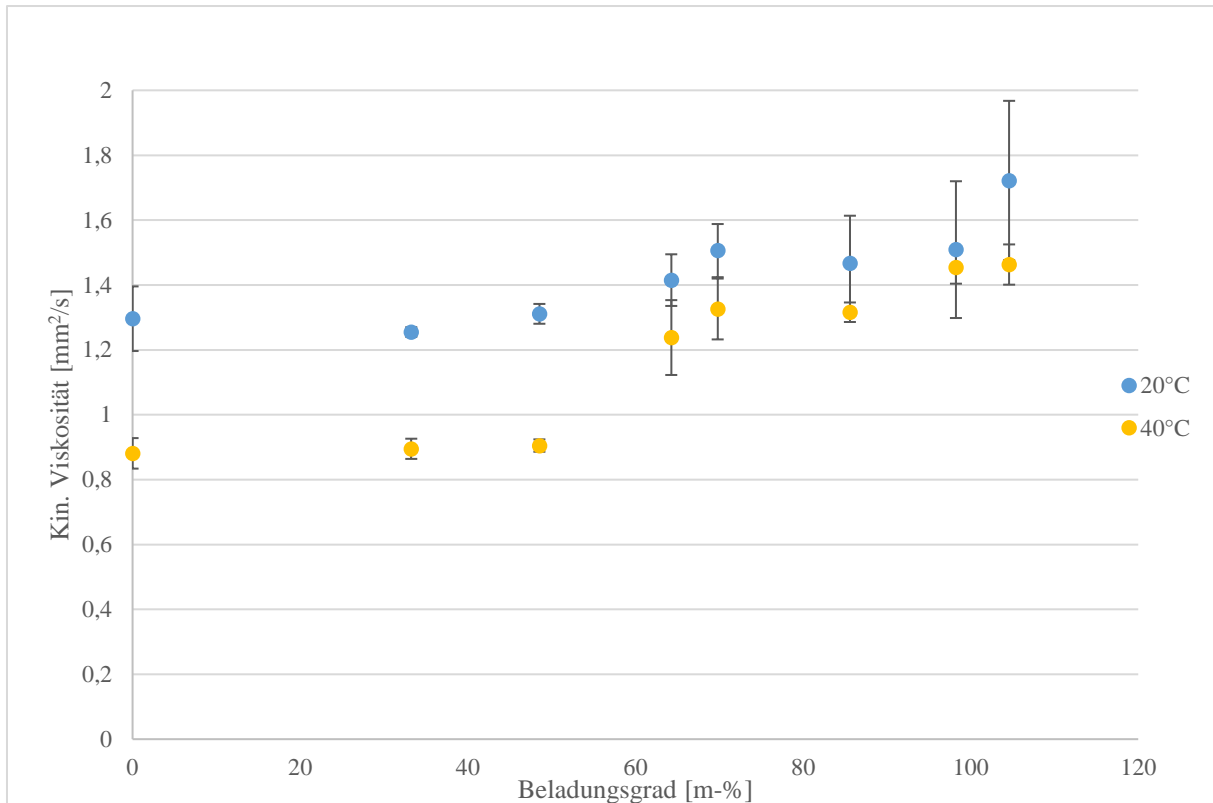


Abbildung 5-29: Kinematische Viskosität von einer 10 m%-igen GdmOH-H₂O-Waschlösung in Abhängigkeit des Beladungsgrades und der Temperatur.

Tabelle 5-16: Auflistung der Standardabweichung der kinematischen Viskosität der untersuchten GdmOH-/GdmHCO₃-Lösungen.

Beladungsgrad [m%]	Mittelwert bei 20°C [mm ² /s]	s ² bei 20 °C	Abweichung [%]	Mittelwert bei 40°C [mm ² /s]	s ² bei 40 °C	Abweichung [%]
0	1,3	0,099	7,7	0,88	0,047	5,3
33,2	1,26	0,015	1,2	0,90	0,031	3,5
48,5	1,31	0,031	2,3	0,91	0,019	2,1
64,3	1,42	0,080	5,6	1,24	0,115	9,3
69,8	1,51	0,082	5,4	1,33	0,094	7,1
85,5	1,47	0,146	9,9	1,32	0,0301	2,9
98,2	1,51	0,210	13,9	1,45	0,050	3,44
104,5	1,72	0,245	14,3	1,46	0,062	4,2

5.3.2.2 Dichte

Zwischen ~ 70 und ~ 80 m% weist die Dichte ein Maximum auf und nimmt bei höheren Beladungsgrade wieder ab. Die Betrachtung der Abweichung bei der Dichtebestimmung ergibt, dass die verwendete Messmethode sehr genau ist. Die Abweichung aller Messungen ist kleiner als 1 %.

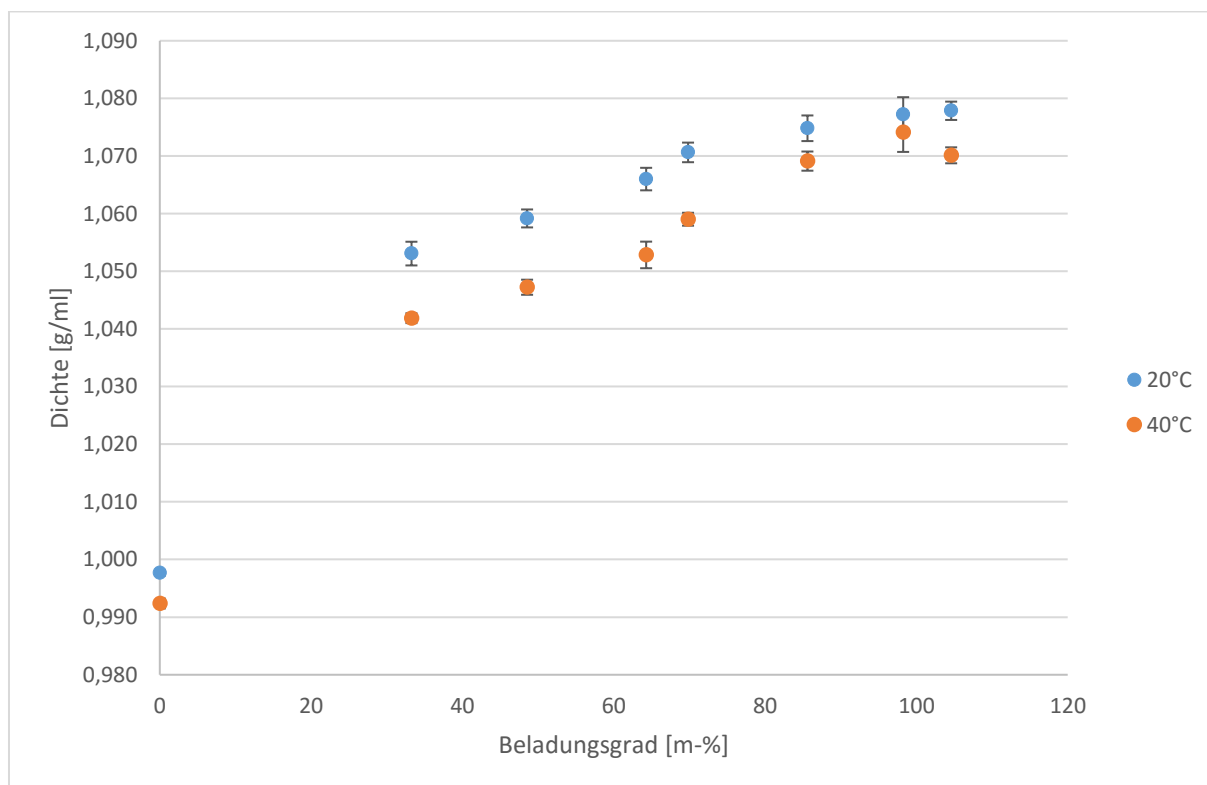


Abbildung 5-30: Dichte über den Beladungsgrad der GdmOH/H₂O-Waschlösung bei 20°C und 40°C.

Der Verlauf der Dichteänderung ist, wie zu erwarten war, mit höheren Beladungsgrad gestiegen und bei höheren Temperaturen gesunken. Das gebildete Guanidiniumhydrogencarbonat kann stärker mit untereinander wechselwirken als Guanidiniumhydroxid.

5.3.2.3 Dynamische Viskosität (η)

Der dynamische Verlauf ist analog zu dem der kinematischen Viskosität.

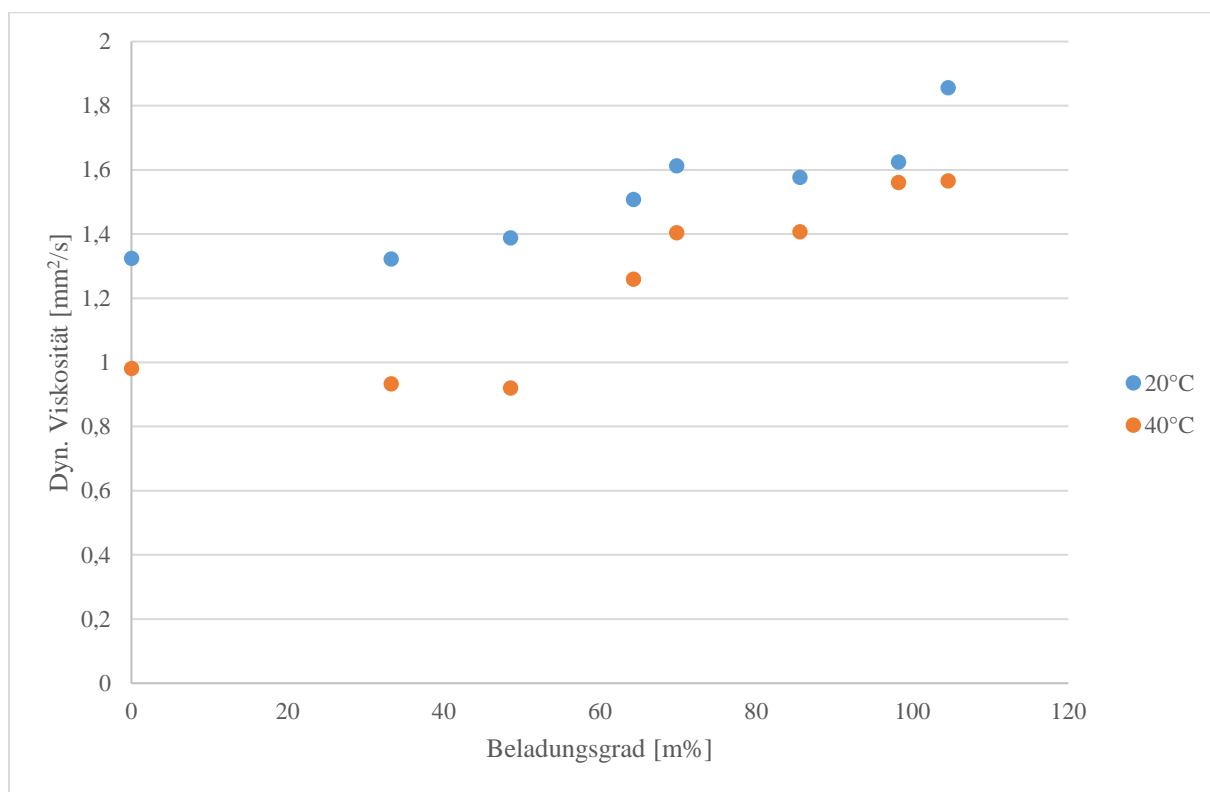


Abbildung 5-31: Dynamische Viskosität von einer 10 m %-igen GdmOH-H₂O-Waschlösung.

Werden an dieser Stelle nun die kinematische und dynamische Viskosität und die Dichte der wässrigen Lösungen MEA, MEACO, GdmOH, GdmHCO₃ verglichen, so fallen zwei Dinge auf. Zum einen steigt die kinematische Viskosität wie zu erwarten war von der unbeladenen zur beladenen Waschlösung an, zum anderen ist die GdmOH/H₂O-Waschlösung viskoser. Werden die Differenzen zwischen unbeladenen und beladenen Waschlösungen bei 20 °C und 40 °C verglichen und deren Differenz betrachtet, so ist der Unterschied gering. Das bedeutet, dass der Einfluss der CO₂-Aufnahme des jeweiligen Wäschers ist gut erkennbar. Der Einfluss der Temperatur (die Temperaturerhöhung hat eine Viskositätsverringerung zur Folge) auf die Waschlösungen hat das gleiche Ausmaß.

Tabelle 5-17: Liste der kinematischen Viskositäten der untersuchten Waschlösungen.

	20°C $\frac{mPa}{s}$	s^2	40°C $\frac{mPa}{s}$	s^2	Differenz 20 °C unbeladen/ beladen	Differenz 40 °C unbeladen/ beladen	Differenz 20 °C und 40 °C
H ₂ O/MEA	1,320	0,164	0,935	0,021	0,254	0,095	0,159
H ₂ O/MEACO	1,574	0,030	1,030	0,030			
H ₂ O/GdmOH	1,296	0,099	0,881	0,047	0,426	0,582	0,156
H ₂ O/GdmHCO ₃	1,722	0,245	1,463	0,062			

Bei dem Vergleich der Dichten sind keine großen Unterschiede zwischen den unterschiedlichen Temperaturen zu erkennen. Der Vergleich zwischen den unbeladenen und beladenen Waschlösungen ist, wie zu erwarten war gut zu erkennen. Wie der Tabelle 5-18 entnommen werden kann, ist der Einfluss der CO₂-Absorption auf die unbeladenen Waschlösungen gut zu erkennen. Auch hier ist der Temperatureinfluss auf die Waschlösungen gleichbleibend.

Tabelle 5-18: Liste der Dichten der untersuchten Waschlösungen.

	20°C [g/ml]	s^2	40°C [g/ml]	s^2	Differenz 20 °C unbeladen/ beladen	Differenz 40 °C unbeladen/ beladen	Differenz 20 °C und 40 °C
MEA/H ₂ O	1,002	0,0026	0,998	0,0009	0,036	0,035	0,001
MEACO ₂ /H ₂ O	1,038	0,005	1,033	0,0004			
GdmOH/H ₂ O	1,022	0,008	1,012	0,006	0,044	0,047	0,003
GdmHCO ₃ /H ₂ O	1,066	0,002	1,059	0,001			

Bei der dynamischen Viskosität ist es nicht weiter verwunderlich, dass die unbeladene MEA-Waschlösung die geringste dynamische Viskosität und die beladene GdmOH/H₂O-Waschlösung die größte dynamische Viskosität aufweist.

Tabelle 5-19: Liste der dynamischen Viskositäten der untersuchten Waschlösungen.

	20°C	40°C
MEA/H ₂ O	1,322	0,933
MEACO ₂ /H ₂ O	1,634	1,065
GdmOH/H ₂ O	1,324	0,981
GdmHCO ₃ /H ₂ O	1,856	1,566

Der Einfluss der CO₂-Aufnahme auf die Viskosität und die Dichte der GdmOH-Waschlösung ist größer als bei der MEA-Referenzwaschlösung, während der Einfluss der Temperatur auf beide Absorbersysteme das gleiche Ausmaß hat. Ein Grund für diesen großen Unterschied liegt in der Lösung vorliegender Struktur der CO₂-Addukte. Das GdmHCO₃ ist in der Lage größere Assoziate (vgl. Kap. 2.5.2.1) zu bilden und somit eine dichtere Lösung zu bilden. Diese Unterschiede in der Struktur in wässrigen Medium ist ebenfalls die Ursache für den größeren Einfluss auf die Viskosität.

5.3.3 Mikrowellenunterstützte Analysen

Gelöste Salze in geringen Anteilen haben einen sehr geringen Einfluss auf die Dampfdrücke von Flüssigkeiten. Somit dürften die Gdm⁺-Salze auch nur einen geringen Einfluss haben. Um zu zeigen, dass Guanidiniumsalze eher komplexer Natur sind, folgt eine Darstellung der Mikrowellenmessungen von H₂O, Gdm₂CO₃/H₂O, GdmOH/H₂O und GdmHCO₃/H₂O.

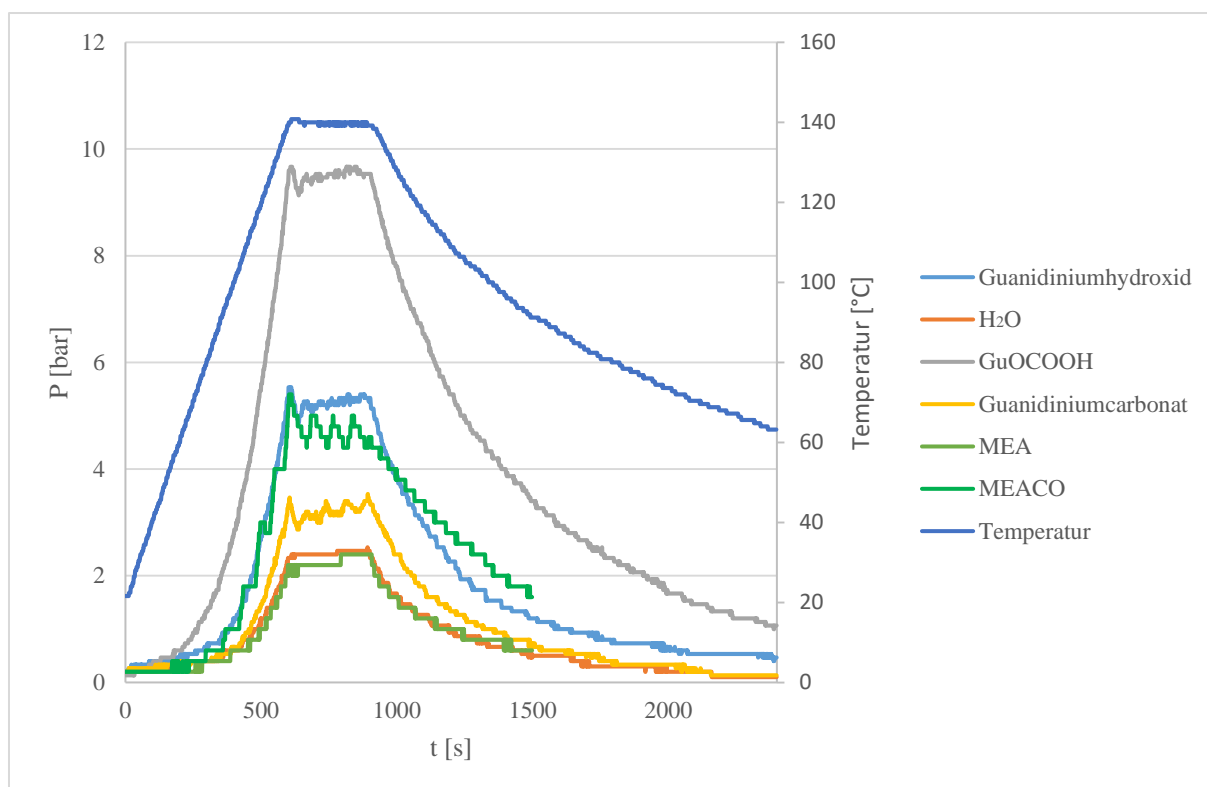


Abbildung 5-32: Vergleich der Dampfdrücke zwischen H_2O , $\text{GdmHCO}_3/\text{H}_2\text{O}$, $\text{Gdm}_2\text{CO}_3/\text{H}_2\text{O}$, $\text{GdmOH}/\text{H}_2\text{O}$, $\text{MEA}/\text{H}_2\text{O}$ und $\text{MEACO}/\text{H}_2\text{O}$.

Die dunkelblaue Linie zeigt den Temperaturverlauf an. Es wurde der gleiche Temperaturverlauf, wie bei den Messungen mit DBU gewählt. Der Dampfdruck von H_2O liegt beim Erreichen der isothermen Phase, ähnlich wie die $\text{MEA}/\text{H}_2\text{O}$ -Lösung bei $\sim 2,3$ bar. Der Dampfdruck liegt bei der $\text{Gdm}_2\text{CO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Lösung bei $\sim 3,4$ bar, bei der $\text{MEACO}/\text{H}_2\text{O}$ -Lösung bei $\sim 4,8$ bar und bei der $\text{GdmOH}/\text{H}_2\text{O}$ -Lösung bei $\sim 5,2$ bar. Die $\text{GdmHCO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Lösung zeigt einen hohen Dampfdruck bei $\sim 9,6$ bar. Bei den $\text{GdmHCO}_3/\text{H}_2\text{O}$ - und die $\text{MEACO}/\text{H}_2\text{O}$ -Lösungen müssen die Zersetzung vom Hydrogencarbonat/Carbamat berücksichtigt werden.

Wird die Druckdifferenz zwischen den stabilen Verbindungen (H_2O , Gdm_2CO_3 , MEA und GdmOH) betrachtet, erkennt man einen großen Unterschied zwischen den untersuchten Lösungen. Während die $\text{Gdm}_2\text{CO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Lösung eine Druckdifferenz zur H_2O von 1,1 bar aufweist, ist die Druckdifferenz der $\text{GdmOH}/\text{H}_2\text{O}$ -Lösung zu der H_2O wesentlich größer (2,9 bar). Dabei ist der einzige Unterschied das Anion. Die kollegative Eigenschaft besagt, dass dieser Einfluss nur von der Teilchenanzahl abhängig ist, nicht aber von der Art der Teilchen oder ihrer Zusammensetzung. Beispiele für die kollegative Eigenschaft sind etwa die Dampfdruck- und Gefrierpunktserniedrigung, sowie die Siedepunktserhöhung und der osmotische Druck. Die kollegative Eigenschaft ist nur dann unabhängig von der Art der Teilchen, wenn diese **nicht am Phasenübergang teilnehmen**. Das gilt für gelöste Stoffe, die im Vergleich zum Lösemittel einen vernachlässigbaren Dampfdruck haben (z.B. Salze in H_2O),

nicht aber für eine Ethanol-H₂O-Lösung^[46]. GdmOH weist einen nicht zu vernachlässigen Anteil an den Dampfdruck der Lösung auf. Guanidiniumhydroxid ist in der Lage am Phasenübergang teilzunehmen (siehe Kapitel 4.1.3) und um zu prüfen, ob andere Guanidinsalze diesen beobachteten Transportprozess ebenfalls unterliegen, wurden mit dem gleichen apparativen Aufbau die Salze Guanidiniumcarbonat und Guanidiniumchlorid destilliert. Bei diesen Salzen zeigte sich dieser Transporteffekt **nicht**, sondern sie konnten aus dem verbliebenen Sumpf quantitativ wiedergewonnen werden. Es zeigt sich, dass Guanidiniumsalze keine einfachen Salze darstellen. Dies verdeutlicht auch die Verwendung als Denaturierungsagenz. Das Guanidinium-Kation wird in der Hofmeister-Reihe^[28] (auch Lyotrope Serie) als das stärkste chaotrope Kation aufgeführt. Die chaotrope Wirkung nimmt bei einatomigen Anionen mit dem Ionenradius zu, während bei einatomigen Kationen diese Wirkung mit dem Ionenradius abnimmt^[47]. Chaotrope Reagenzien sind im Vergleich zu NH₄⁺, K⁺ oder Na⁺ nur schwach solvatisiert. Eine allgemein anerkannte Erklärung für diesen Effekt gibt es bis jetzt nicht. So kann folgende chaotrope Rangfolge der verwendeten Gdm-Salze postuliert werden:



Vielleicht verursacht eben dieser chaotrope Effekt, dass GdmOH einen nicht zu vernachlässigen Partialdruck hat.

5.3.3.1 P-T-Diagramme

Wie aus dem Kapitel 4.2.4.1 bekannt, kann die $T_{\text{Desorption}}$ extrapoliert werden. In Abbildung 5-34 wird die Referenzwaschlösung mit der Guanidiniumhydroxid-Waschlösung verglichen und in Tabelle 5-20 die ermittelten Desorptionstemperaturen aufgelistet.

Tabelle 5-20: Extrapolierte Desorptionstemperaturen von MEA und GdmHCO₃.

Waschlösung	Temperatur [°C]
MEA/H ₂ O	~ 96
GdmOH/H ₂ O	~ 86

Die Desorptionstemperatur der GdmOH/H₂O-Waschlösung ist ~ 10 °C niedriger. Zudem ist eine wesentlich größere Druckerhöhung (die Druckdifferenz beträgt 3,8 bar) zu beobachten, was bedeutet, dass mehr CO₂ desorbiert wird. Dies ist ein Vorteil für die alternative Waschlösung. Bei der Betrachtung der Druckverläufe muss berücksichtigt werden, dass es sich bei den dargestellten Druckverläufen um korrigierte Verläufe handelt (vgl. Kap. 4.2.4.1).

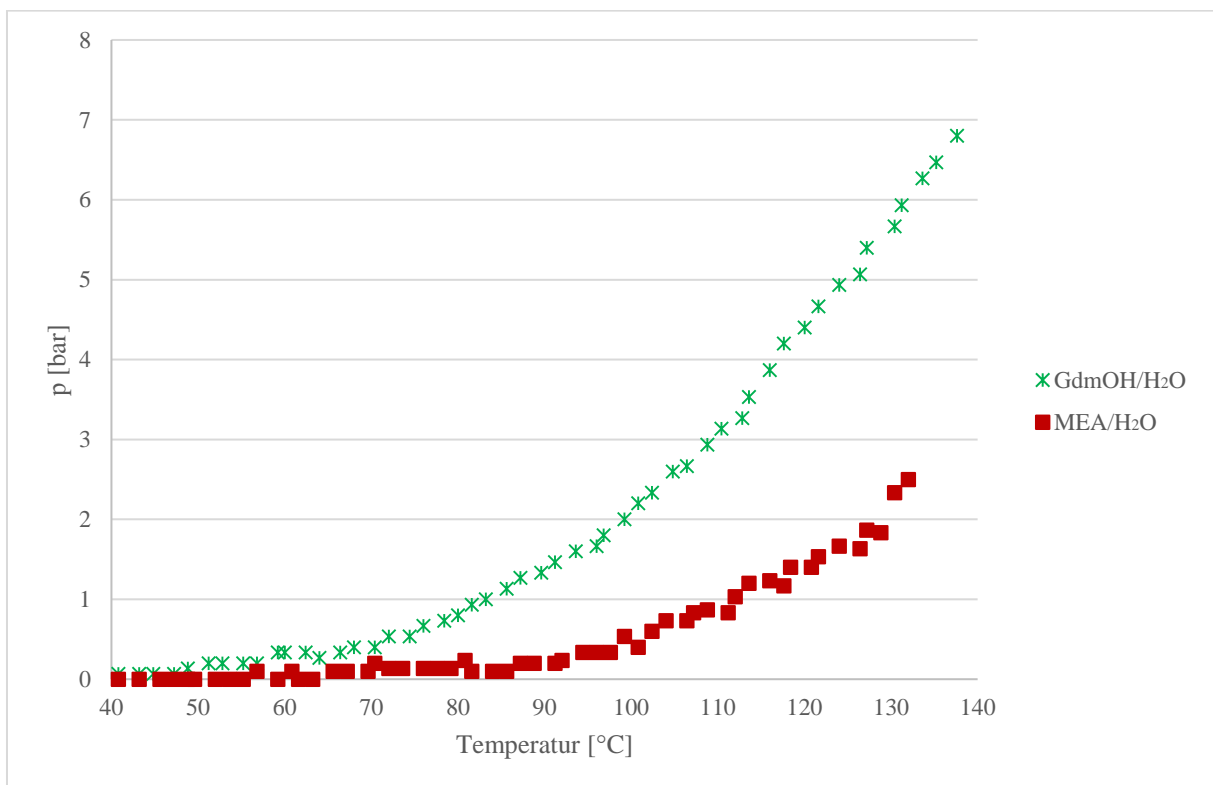


Abbildung 5-33: Vergleich der Druckverläufe der beladenen MEA/H₂O- und GdmOH/H₂O-Waschlösung.

5.3.3.2 Umsatz

Ebenfalls wird hier mit dem Referenzwaschmittel der maximale Umsatz verglichen und es ist sofort ersichtlich, dass der GdmOH-Wäscher fast den doppelten Umsatz während der Desorption hat und im Vergleich zur Absorption ebenfalls eine wesentlich bessere Umsetzung aufweist.

Tabelle 5-21: Vergleich der maximalen Umsätze der Desorption von MEACO/H₂O und GdmHCO₃/H₂O.

Waschlösung	MEA/H ₂ O	GdmOH/H ₂ O
U _(max. Desorption) [%]	23,6	43,3

Tabelle 5-22: Vergleich der maximalen Umsätze der Absorption von MEA/H₂O und GdmOH/H₂O.

Waschlösung	MEA / H ₂ O	GdmOH/H ₂ O
U _(max. Absorption) [%]	16,3	24

5.3.3.3 Gleichgewichtskonstante K

Bei der Betrachtung der Gleichgewichtskonstanten der Desorption in Abhängigkeit der Temperatur (Abbildung 5-35), ist der Vorteil des Guanidiniumhydroxid-Wäschers gut erkennbar. Die Gleichgewichtslage der GdmHCO₃/H₂O-Lösung ist im Vergleich zur MEACO/H₂O-Lösung stark zu der Seite von GdmOH und CO₂ hin verschoben, was die GdmOH/H₂O-Waschlösung zu einer gut desorbierbaren Waschlösung macht. In Abbildung 5-36 jedoch ist die Gleichgewichtskonstante bezogen auf die Absorption über der Temperatur dargestellt und zeigt eindeutig die Stärke der MEA/H₂O-Waschlösung. Die MEA/H₂O-Waschlösung hat für die Absorption eine wesentlich geeignetere Gleichgewichtskonstante im Vergleich zu der untersuchten GdmOH/H₂O-Waschlösung.

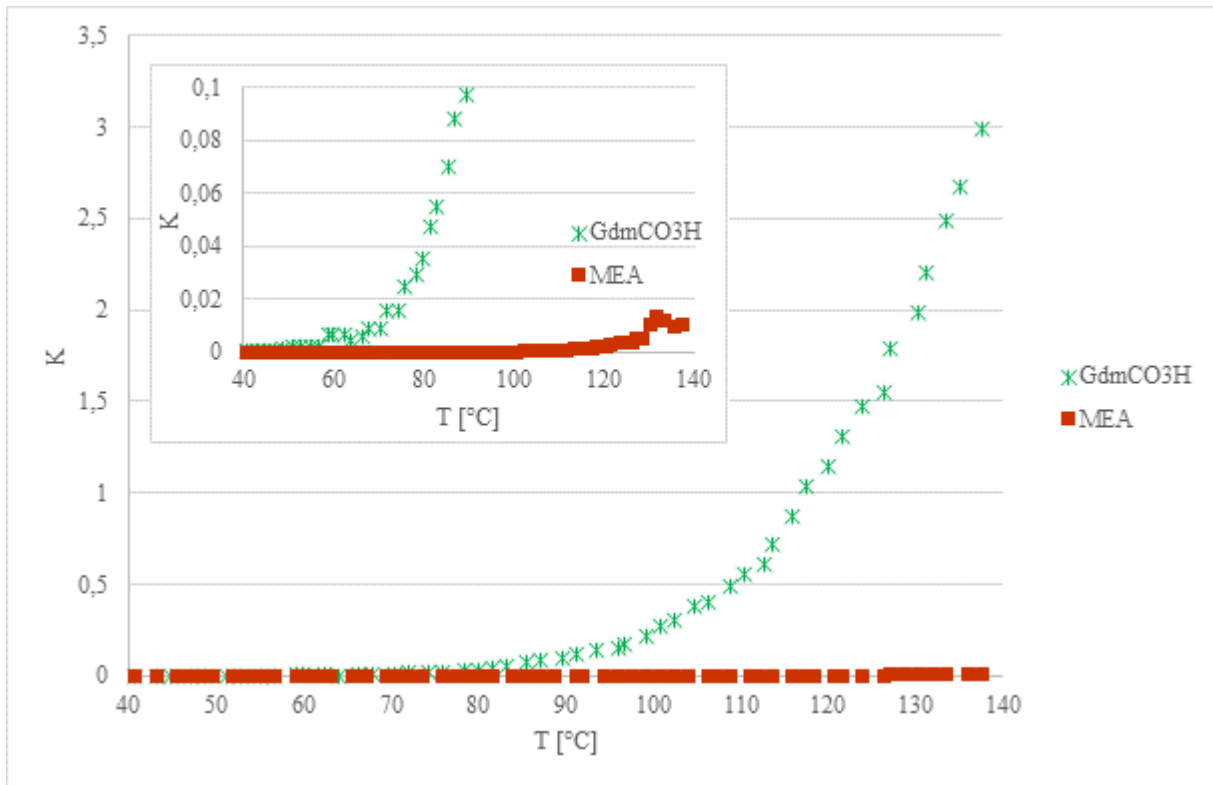


Abbildung 5-34: Die Gleichgewichtskonstante der Desorption von beladenen GdmCO₃H/H₂O und MEACO/H₂O über die Temperatur.

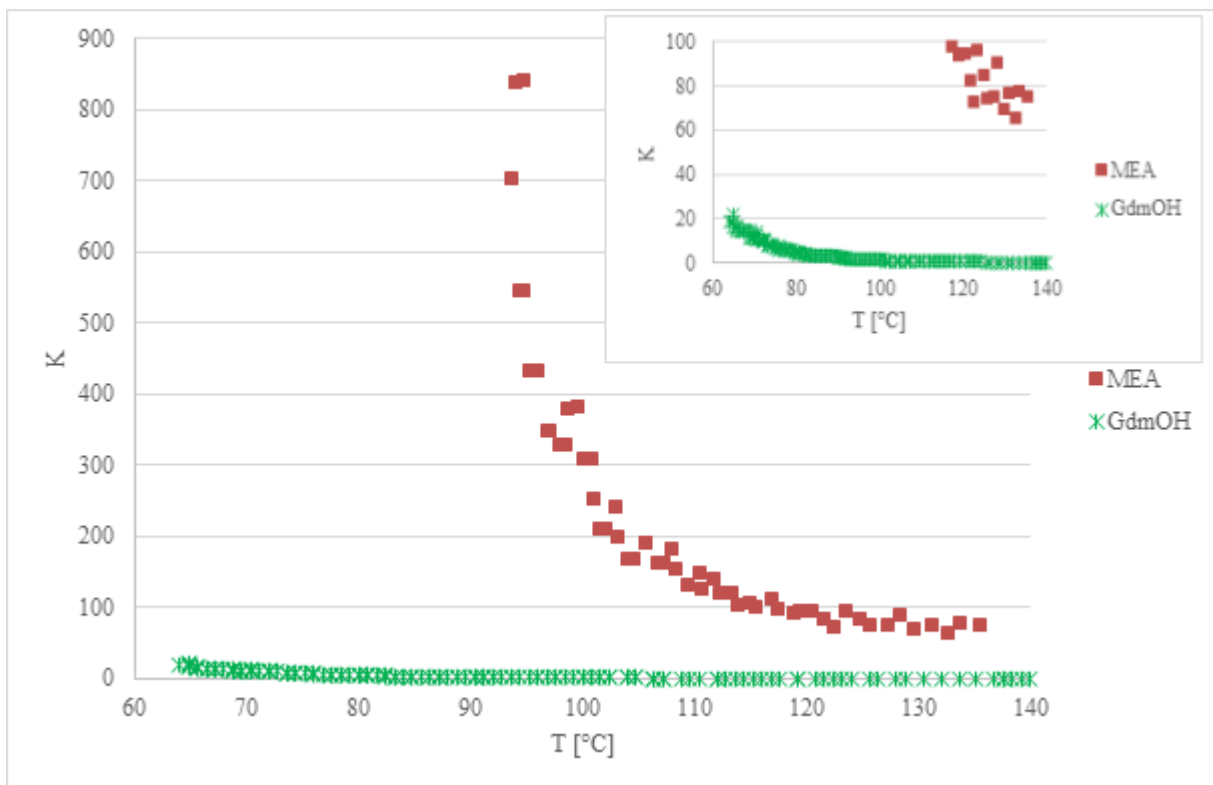


Abbildung 5-35: Die Gleichgewichtskonstanten der Absorption von GdmOH/H₂O und MEA/H₂O über die Temperatur.

5.3.4 Beladungsgrad, pH-Wert und Leitfähigkeit

Um pH-Wert und die Leitfähigkeit zu vergleichen, wird der Beladungsgrad der beiden Waschlösungen über die Aufnahmezeit betrachtet. So wird deutlich, dass die KOH/H₂O-Lösung in der Anfangszeit mehr CO₂ aufnimmt. Ab der 15.ten Minute (entspricht einem Beladungsgrad von ~ 53 m%) zeigt die GdmOH/H₂O-Lösung eine höhere Absorption. Nach ~ 40 min ist mit der GdmOH/H₂O-Lösung ein Beladungsgrad von 98 m% erreicht, während die KOH/H₂O-Lösung erst nach 100 min einen Beladungsgrad von ~98 m% aufweist.

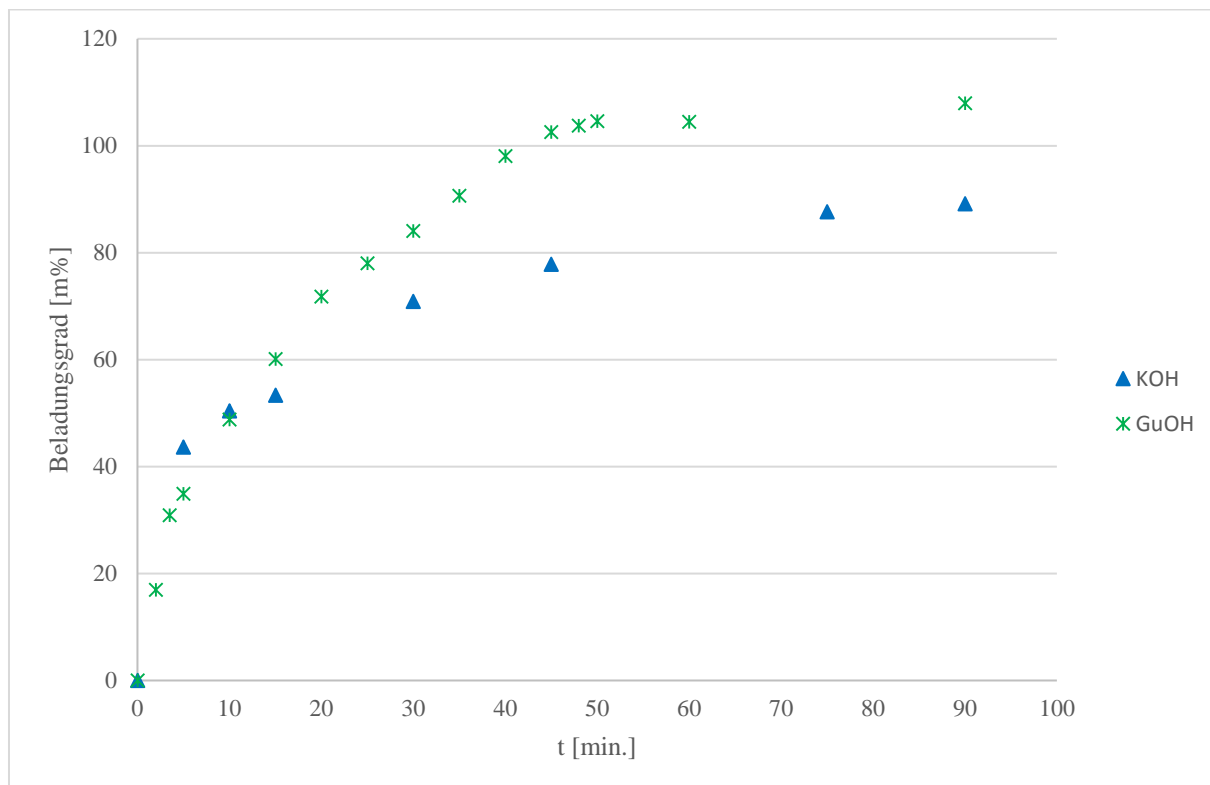


Abbildung 5-36: Beladungsgrad über die Aufnahmezeit der CO₂-Absorption von KOH/H₂O und GdmOH/H₂O.

Dass die KOH/H₂O-Lösung anfänglich stärker absorbiert, ist dem höheren pH-Wert geschuldet. Die Ursache für die bessere Absorption der Gdm⁺-Waschlösung ab ~50 m% liegt zum einen an der Hydrolyse von K₂CO₃ in KHCO₃ und zum anderen an dem „passenden“ pH-Wert der Guanidiniumhydroxid-Lösung. Die Gdm⁺-Lösung bildet anfänglich, aufgrund des pH-Werts der Waschlösung, nur geringe Mengen Carbonat und somit wird von Anfang an viel mehr Hydrogencarbonat gebildet. Die Umwandlung vom gebildeten Carbonat in Hydrogencarbonat beeinflusst die weitere Absorption einer Guanidiniumhydroxid-Lösung nicht.

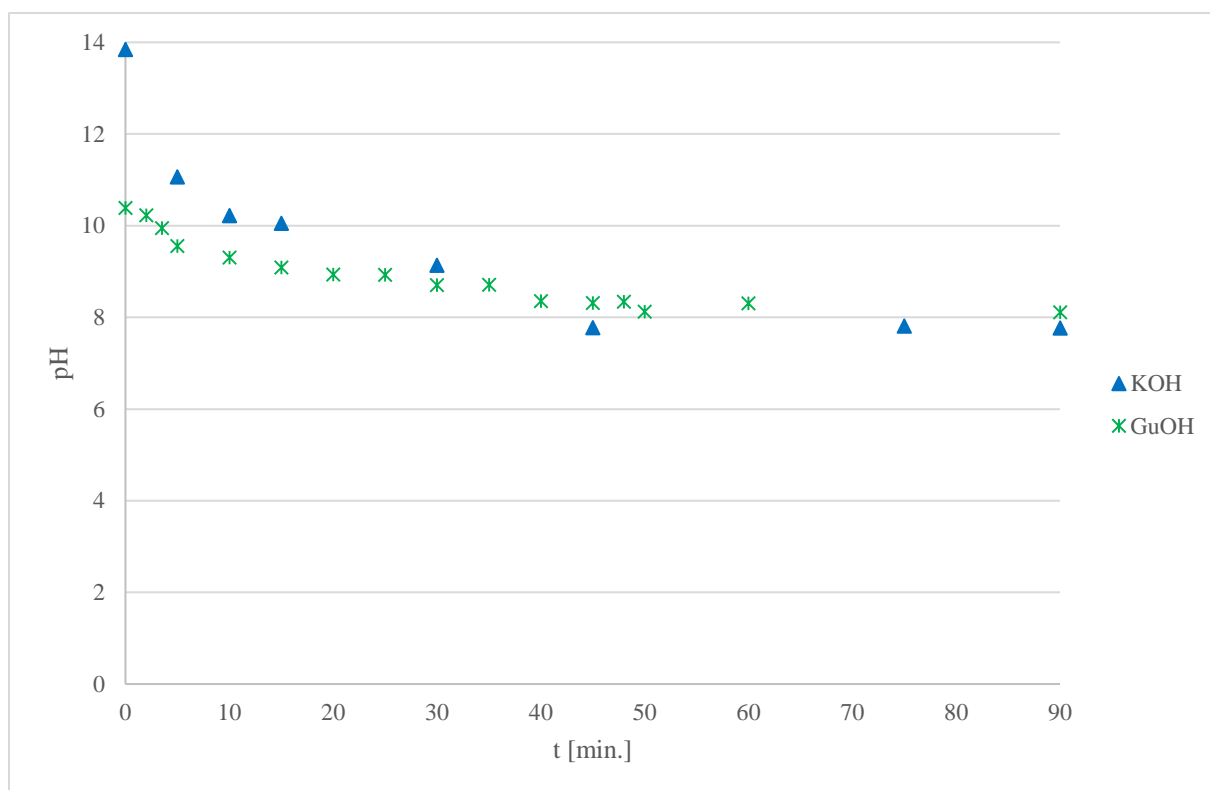


Abbildung 5-37: pH-Werte über der Aufnahmezeit der CO₂-Absorption von KOH/H₂O und GdmOH/H₂O.

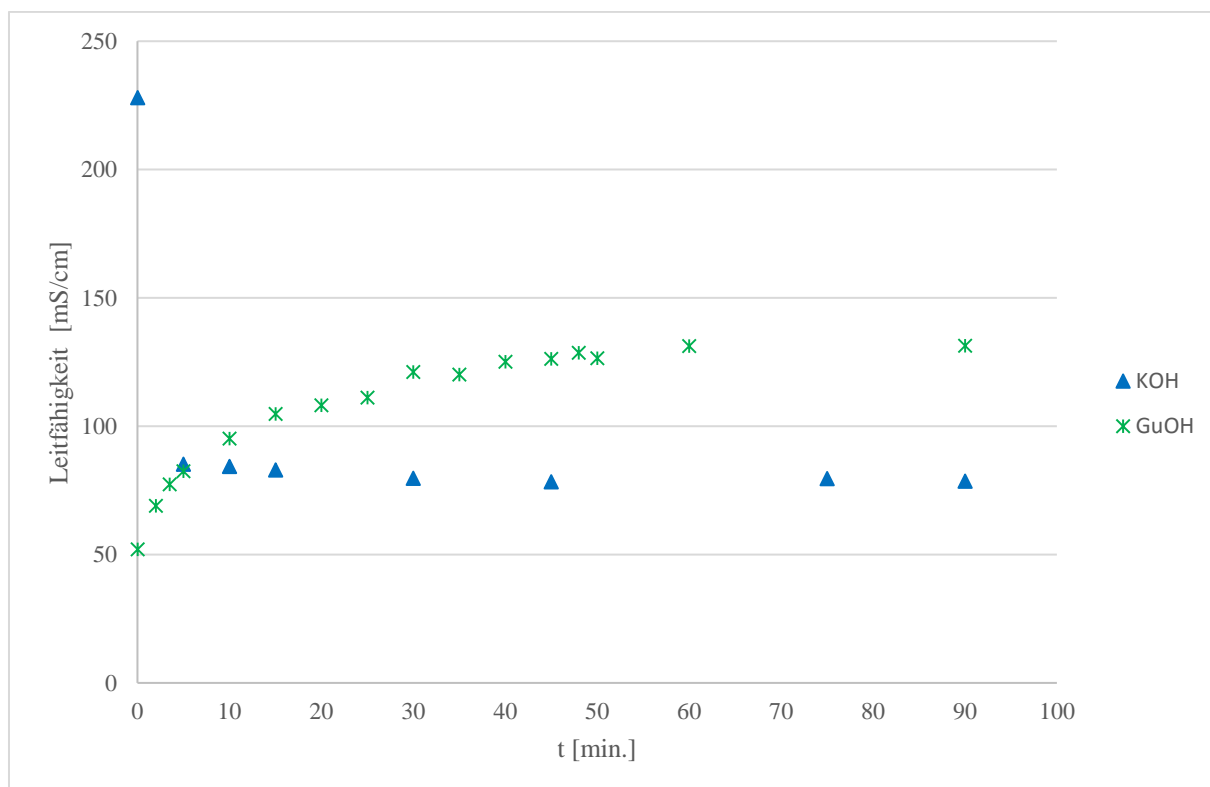


Abbildung 5-38: Konduktometrischer Verlauf über die Aufnahmezeit der CO₂-Absorption von KOH/H₂O und GdmOH/H₂O.

Eine mögliche Erklärung für das ungewöhnliche Verhalten der Guanidiniumlösung (die Leitfähigkeit des GdmOH ist geringer als die des Guandiniumhydrogencarbonats) ist in der chaotropen Eigenschaft der Guanidiniumsalze zu suchen. Die Leitfähigkeit drückt die

Beweglichkeit von Ionen in einer Lösung aus. Die Leitfähigkeit einer Lösung ist der Kehrwert ihres elektrischen Widerstands. Je kleiner der Widerstand der Lösung ist, desto größer ist ihre Leitfähigkeit. Die Beweglichkeit der Ionen hängt von der Solvatisierung durch das Lösemittel ab. Da sich im betrachteten System nur das Anion OH^- in das Anion HCO_3^+ umwandelt und Hydrogencarbonate in H_2O eine höhere Leitfähigkeit als OH^- -Ionen haben, bedeutet das beobachtete Verhalten, dass die Beweglichkeit der Ionen verändert wurde. Das bedeutet, dass die Eigenschaften des Lösungsmittels haben sich leicht durch die Art der gelösten Salze verändert. Daraus resultiert, dass die unter Kapitel 5.3.3 postulierte Reihenfolge falsch ist. Nicht das Guanidiniumhydrogencarbonat, sondern das **Guanidiniumhydroxid** ist das **stärker chaotrope Agenz**.

5.3.5 Enthalpie, Entropie und Freie Gibbs Energie

Werden die experimentell bestimmten Neutralisationsenergien mit den berechneten Ergebnissen für die aus der Literatur verglichen (siehe Tabelle 5-23), so lässt sich vereinfacht aussagen, dass die Guanidiniumsalze (Hydroxid, Carbonat und Hydrogencarbonat) rund 16 – 17 % von den Ergebnissen der berechneten Literaturwerten abweichen, während die ermittelte Neutralisationsenergie der Natriumhydroxid-Lösung im Vergleich sehr genau ist. Die Literaturwerte sind, wie in Kapitel 4.6 beschrieben, additiv aus den Einzelwerten der Ionen berechnet worden.

$$\Delta_f H_{GdmOH_{aq.}}^\circ = \Delta_f H_{GdmCl_{aq.}}^\circ + \Delta_f H_{H_2O_{aq.}}^\circ - \Delta_f H_{HCl_{aq.}}^\circ - \Delta_R H^\circ$$

Formel 5-1

$$-325,15 - 285,8 + 167,16 + 46,264 = -397,53 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}.$$

Dabei wird der Wert $\Delta_f H_{GdmCl}^\circ$ aus der Literatur und der gemessene Wert der $\Delta_R H$ verwendet [48]. Eine Überprüfung der Ergebnisse, aus den Messdaten, kann durchgeführt werden, da die $\Delta_f H_{\text{Verbindung}}^\circ$ auch additiv aus dessen einzelnen Standardbildungsenthalpien der Ionen berechnet werden kann.

$$\Delta_f H_{\text{Salz}_{aq.}}^\circ = \Delta_f H_{\text{Kation}_{aq.}}^\circ + \Delta_f H_{\text{Anion}_{aq.}}^\circ$$

Formel 5-2

Beispiel anhand der Bildungsenthalpie von NaOH nach der Additivmethode [42]:

$$\Delta_f H_{NaOH_{aq.}}^\circ = \Delta_f H_{Na^+_{aq.}}^\circ + \Delta_f H_{OH^-_{aq.}}^\circ = -240,34 - 230,15 = -470,49 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

In der Literatur wurde der Wert $-470,11 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ gemessen^[49].

Tabelle 5-23: Vergleich der Neutralisationsenergien von Hydroxid-, Carbonat- und Hydrogencarbonat-Ionen.

	Gemessen [kJ/mol]	Literatur [kJ/mol] (berechnet) [12, 42]	Abweichung [%]
OH ⁻ -Referenz (NaOH)	-54,5	-55,8	0,023
GdmCO ₃ -Lsg.	-20,1	-23,9	15,9
GdmOH-Lsg.	-46,3	-55,8	17,1
GdmHCO ₃ -Lsg.	-7,5	-9,0	16,6

Der Grund für diese Verringerung der Neutralisationsenergie kann durch das Kation erklärt werden. Guanidinium ist ein sehr energiearmes Kation und verursacht mit seinen Eigenarten, die in Kapitel 2.5.2.1 beschrieben sind, diese Verringerung. Durch die Bestimmung der Neutralisationsenthalpie der beladenen Gdm-OH/H₂O-Waschlösung lässt sich eindeutig zeigen, dass es sich bei dem CO₂-Addukt nicht um das Carbonat handeln kann, sondern die ermittelte Neutralisationsenthalpie dem des berechneten GdmHCO₃ entspricht.

Wie in Kapitel 4.6 bereits ausgeführt, kann nun die Standardbildungsenthalpie bestimmt werden. Die Daten in der Spalte Literatur in der Tabelle 5-24 sind Werte aus verschiedenen Nachschlagewerken (siehe Kapitel 4.6), die Spalte theoretischer Wert ist der additiv, auf der Grundlage von Literaturdaten, berechnete Wert und in der darauffolgenden Spalte sind die aus den Messungen berechneten Werte. Mit dem gleichen Verfahren wird die Freie Gibbs Energie und die Standardentropie (siehe Tabelle 5-25) berechnet. Alle berechneten Daten beziehen sich auf 298 K. Es konnte nur für eine Guanidinverbindung ein Literaturwert gefunden werden. Dieser wurde dann mit dem theoretisch berechneten Wert und mit dem durch Versuche bestimmten Wert verglichen.

Tabelle 5-24: Standardbildungsenthalpien aus der Literatur, sowie berechnet aus Messdaten bei 298 K.

Verbindung	Literatur $\Delta_f H^\circ \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$ [12]	theoretischer Wert $\Delta_f H^\circ \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$ [42]	Berechnet aus Messungen $\Delta_f H^\circ \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$	Abweichung [%]
Gdm ₂ CO ₃	-972,2	-955,5	-975,5	2 (theo. Wert) 0,34 (Lit.-Wert)
GdmCl	-325,2	306,3	--	
GdmOH	--	-369,2	-379,5	2,73
GdmHCO ₃	--	-831,2	-831	0,025

Der Vergleich von Literatur-, theoretischer und berechneter Wert zeigt, dass die Methode genau ist. Die größte Abweichung mit ~ 2 % besteht zwischen den Literatur- und den theoretische berechneten Werten. Die Abweichung von ~ 2 % ist in einem akzeptablen Bereich und ist vertrauenswürdig.

Tabelle 5-25: Berechnete Standardentropie und Freie Gibbs-Energie jeweils bei 298 K.

Verbindung	berechneter Wert $\Delta S^\circ \left[\frac{\text{J}}{\text{mol} * \text{K}} \right]$	berechneter Wert $\Delta_f G^\circ \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol} * \text{K}} \right]$
Gdm ₂ CO ₃	345	-873
GdmOH	190	-323
GdmHCO ₃	292	-744

Wie aus den berechneten Werten aus Tabelle 5-25 zu erwarten war, reagieren GdmOH als auch GdmHCO₃ schnell weiter.

5.3.6 FT-IR-ATR

Mit den Guanidiniumhydrogencarbonat-Kristallen konnten FT-IR-ATR-Messung durchgeführt werden und es lässt sich eindeutig zeigen, dass bei der Absorption das Addukt kein Carbonat ist, sondern die für Hydrogencarbonate typischen Schwingungen aufweist. Die wichtigsten Schwingungen von Carbonaten sind im Bereich von 1250 – 1500 cm⁻¹ und bei 1650 cm⁻¹ zu erkennen. Bei Hydrogencarbonaten gibt es eine zusätzliche Schwingung im Bereich zwischen 2200 cm⁻¹ und 2600 cm⁻¹ und die Schwingung bei 1650 ist verschoben zu 1590 cm⁻¹. Durch das

Proton im Hydrogencarbonat kommt es zu einer Verschiebung der anderen verbleibenden Schwingungen.

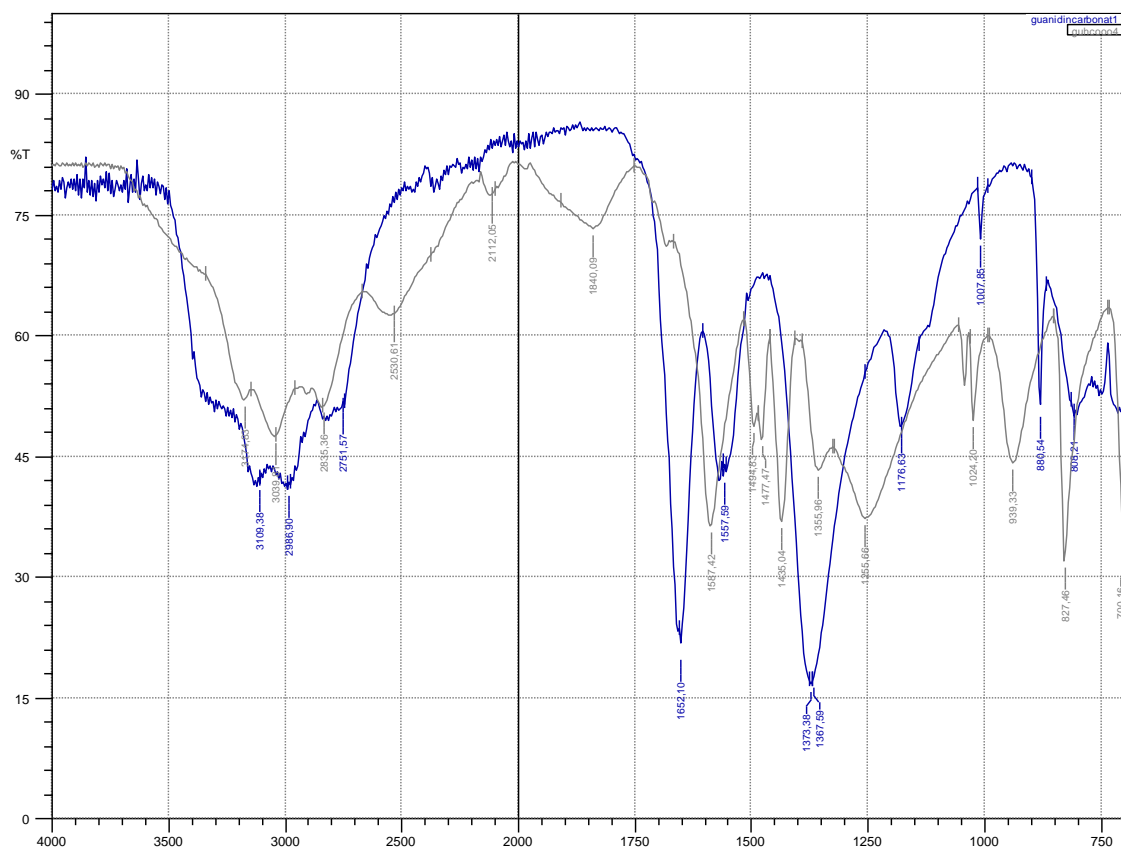


Abbildung 5-39: FT-IR-ATR-Messung von Guanidiniumcarbonat und Guanidiniumhydrogencarbonat.

In der obigen Abbildung 5-40 ist der Unterschied zwischen der blauen Guanidiniumcarbonat und der grauen Guanidiniumhydrogencarbonat Messungen gut zu erkennen. Der aussagekräftigste Unterschied, die Schwingung im Bereich $2200\text{ cm}^{-1} - 2600\text{ cm}^{-1}$, ist eindeutig zu identifizieren.

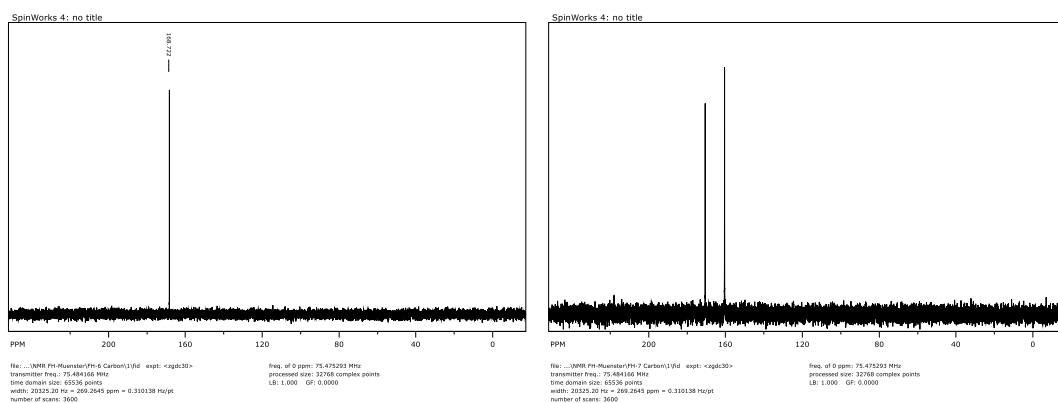
5.3.7 ^1H - und ^{13}C -NMR

Um einen weiteren Beweis für die bisherige Aussage, dass Guanidiniumhydroxid mit CO_2 zu Guanidiniumhydrogencarbonat reagiert, zu erbringen, sind ^{13}C -NMR und ^1H -NMR-Messungen durchgeführt worden. In der Literatur finden sich für verschiedene Guanidiniumsalze ^{13}C -NMR-Messungen. Wichtig zu beachten ist, dass die Kohlenstoffsignale des Carbonats, des Hydrogencarbonats und des Gdm^+ -Kations relativ eng beieinanderliegen ($\text{CO}_3^{2-} \sim 171\text{ ppm}$, $\text{HCO}_3^{-1} \sim 161\text{ ppm}$ und $\text{Gdm}^+ \sim 158\text{ ppm}$). Die ^{13}C -NMR-Messung von GdmCO_3 zeigt zwei Signale. Die Verschiebung von 171 ppm gehört zu dem Carbonat und die Verschiebung von 161 ppm zu dem Guanidinium-Ion.

Tabelle 5-26: ^{13}C -NMR-Messungen von einigen Guanidiniumsalzen.

^{13}C -NMR	Gdm ⁺ (Literatur) [50]	Gdm ⁺ (gemessen)	Kalium ⁺
Chlorid	159	158	--
Sulfat	159	--	--
Phosphat	159	--	--
Carbonat	159	161/171	169
Hydrogencarbonat	--	163	161

Die ^{13}C -NMR-Messung der CO_2 -Addukt-Kristalle zeigt eine Verschiebung von ~ 163 ppm. Daraus kann geschlossen werden, dass es sich nicht um das Gdm_2CO_3 handelt. Da die Verschiebung des Hydrogencarbonats und Guanidinium-Kations sehr nahe beieinanderliegen, überlagern sich diese und es ist nur ein Signal sichtbar.


Abbildung 5-40: ^{13}C -NMR von GdmHCO_3 und Gdm_2CO_3 .

Bei der ^1H -NMR ist der Protonenaustausch zwischen dem Lösungsmittel und jeweiligen Komponenten zu bedenken. Wichtig bei der Auswertung solcher Spektren ist immer die Berücksichtigung des entstehenden D-O-H-Signals bei ~ 5 ppm. Dieses Signal entsteht beim Austausch von Protonen des Analyten und des Lösungsmittels D_2O . Der Protonenaustausch der Hydrogencarbonat-Gruppe ist bei Messungen in D_2O immer vollständig, deswegen kann hier nur das N-H gemessen und identifiziert werden. In der Literatur finden sich ähnliche Molekül-Gruppen, die vermessen wurden.

Tabelle 5-27: ^1H -NMR-Messungen von einigen Guanidiniumsalzen.

^1H -NMR	Gdm ⁺ (Literatur)	Gdm ⁺ (gemessen) ^[50]
Carbonat	--	8,3
Hydrogencarbonat	--	8,4

Die Verschiebungen einiger Molekülgruppen mit sehr ähnlichem Aufbau liegen in dem gleichen Bereich. Deswegen kann von einer ähnlichen Struktur ausgegangen werden.

Tabelle 5-28: ^1H -NMR-Shift von drei ähnlichen Molekülgruppen.

	N=C-H ^[50]	(DBN) C=N-H ^[50]	(DBU) C=N-H ^[50]
^1H -NMR ^[50]	8,4 - 8,5	8,65	8,03

5.3.8 Elementaranalyse

Das Präzipitat wurde zur weiteren unabhängigen Stoffidentifizierung einer Elementaranalyse unterzogen. Die Genauigkeit wurde mit Benzamid bestimmt und mit Guanidiniumcarbonat überprüft. Für den Kohlenstoffgehalt wurde eine maximale absolute Abweichung von ~ 1,5 Gew.-% ermittelt. Für den Wasserstoffgehalt wurde eine ~ 0,2 Gew.-%-ige Abweichung und für den Stickstoffgehalt eine ~ 0,9 Gew.-%-ige Abweichung ermittelt. Somit ist eine genaue Bestimmung der Zusammensetzung des Präzipitates gegeben.

Verbindung	C (Ist-Wert/Soll-Wert) [Gew. %]	N (Ist-Wert/Soll-Wert) [Gew. %]	H (Ist-Wert/Soll-Wert) [Gew. %]
Benzamid	69,2 / 69,4	11,7 / 11,5	5,8 / 5,7
Gdm ₂ CO ₃	19,6 / 19,9	46,5 / 46,6	6,7 / 6,7
GdmHCO ₃	18,0 / 19,9	32,2 / 34,7	6,1 / 5,8

Die größere Abweichung bei der GdmHCO₃-Messung ist der stark hygroskopischen Eigenschaft geschuldet. Durch die Elementaranalyse wurde ganz klar das Hydrogencarbonat nachgewiesen, somit handelt es sich bei dem CO₂-Addukt der vermeintlichen Gdm-OH[−] Waschlösung um das Guanidiniumhydrogencarbonat.

5.3.9 Verwendung von GdmOH als Absorber

Das System Guanidiniumhydroxid-/Guanidiniumhydrogencarbonat/H₂O ist ein komplexes Waschmittel. Wird das beladene Waschmittel erhitzt, wie im Falle einer Regeneration von Waschmitteln üblich, so wird das Hydrogencarbonat in das Carbonat überführt:

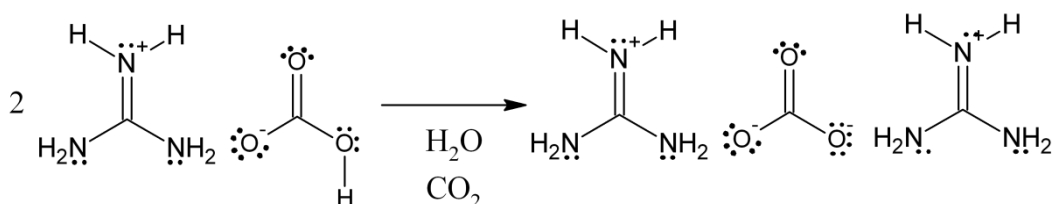


Abbildung 5-41: Umwandlung von Guanidiniumhydrogencarbonat in Guanidiniumcarbonat.

Diese Umwandlung geschieht auch bei Raumtemperatur, jedoch sehr langsam. Guanidiniumcarbonat zersetzt sich bei 198 °C und lässt sich nicht regenerieren, indem es erhitzt wird. Aus diesem Grund wurde ein anderer möglicher Weg der Regenerierung gesucht. Die effektivste Möglichkeit dies zu verwirklichen, ist die Desorption von CO₂ durch Zugabe einer Säure. Es wird dabei nicht an eine Umsetzung mit HCl gedacht, sondern daran die Besonderheit des GdmOH auszunutzen und eine Säure zu benutzen, die ebenfalls einfach regeneriert werden kann. In der Literatur finden sich einige Artikel, die zu Unterstützung der Desorption Säuren wie Al₂O₃ verwenden^[51, 52]. Als mögliche Säuren sollen Cyanursäure, Imidazol-HCl, Methyl-2-Imidazol-HCl, Tris-HCl, Triethanolamin-HCl, Borsäure und γ-Al₂O₃ getestet werden.

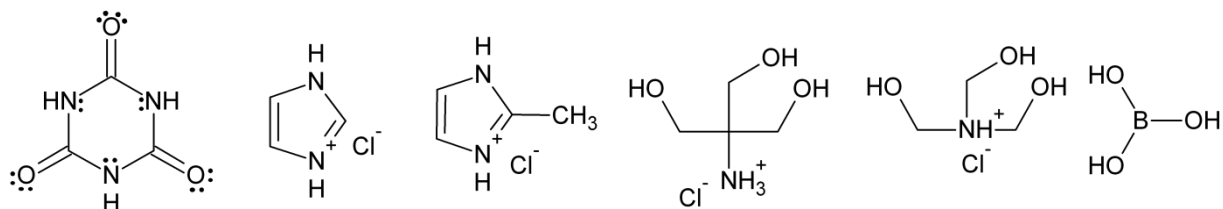


Abbildung 5-42: Cyanursäure, Imidazol-HCl, Methylimidazol-HCl, Tris-HCl, Triethanolamin-HCl und Borsäure.

Der Einfluss der Säuren auf die Desorption von Gdm₂CO₃ wurde im Mikrowellensystem getestet. Dabei ist die auf die CO₂-Abspaltung beruhende Druckerhöhung wichtig. Um diesen Effekt zu untersuchen, wurden Messungen mit dem Mikrowellensystem unter den gleichen Bedingungen (dem gleichen Temperaturverlauf) durchgeführt. Um einen besseren Überblick über die untersuchten Hilfssäuren zu bekommen, sind in Tabelle 5-29 die pK_s-Werte der verwendeten Hilfssäuren aufgelistet.

Tabelle 5-29: Auflistung der pK-Werte der untersuchten Säuren^[20, 53, 54]

Verbindung	pK ₁	pK ₂	pK ₃
Cyanursäure(20°C)	7,2	11,1	--

Verbindung	pK ₁	pK ₂	pK ₃
Imidazol (20°C)	7,2	11,8	--
Methyl-2-imidazol (20°C)	7,8	-	--
γ-Al ₂ O ₃ (20°C)	--	--	--
H ₃ BO ₃ (20°C)	9,2	12,7	13,8
Triethanolamin (25°C)	7,8	--	--
Tris (20°C)	8,2	--	--

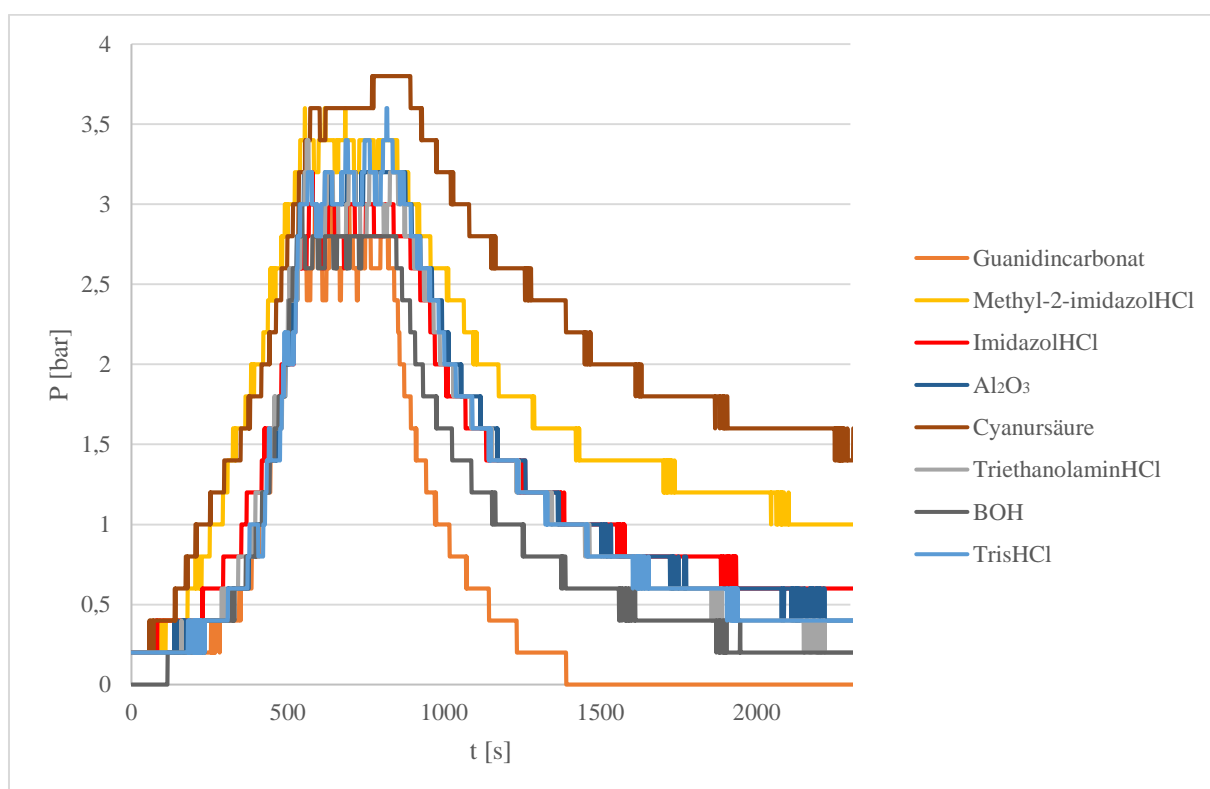
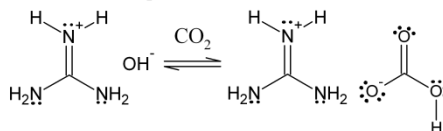


Abbildung 5-43: Vergleich der Messungen von der Desorption einer Gdm₂CO₃-Lösung mit Säurezusatz.

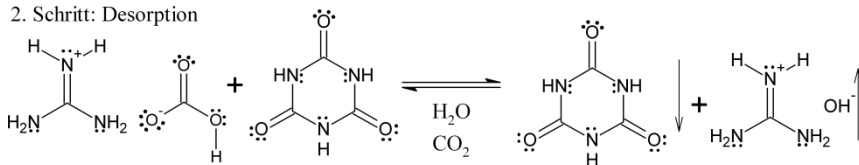
Eine reine Guanidiniumcarbonat-Lösung erreicht ~2,3 bar. Die Borsäure hat den geringsten Einfluss (2,8 bar), einen geringfügig besseren Einfluss hat Imidazolhydrochlorid (2,9 bar). γ-Al₂O₃ (3,2 bar) Methyl-2-imidazol (3,4 bar) und TrisHCl (3,4 bar) haben fast die gleiche Wirkung. Methyl-2-imidazolHCl zeigt bei der Abkühlphase (also der Resorptionsphase) eine ungünstigere Resorption, was bei einem Desorptionsvorgang von Vorteil ist, da die Resorption während der CO₂-Abgabe nicht gewollt ist. Den größten Einfluss hat die Cyanursäure auf die Desorption (~3,7 bar). Deswegen wurden weitere Versuche zur zyklischen Absorption von CO₂ mittels einer GdmOH-Lösung mit Cyanursäure als Desorptionsmittel durchgeführt. Cyanursäure löst sich nur sehr schlecht in H₂O, aber ausreichend genug, um mit Guanidinium ein löslicheres Salz zu bilden.

Bei der Regeneration bildet sich aus dem GdmHCO_3 und der gelösten Cyanursäure ein gut lösliches Guanidiniumcyanurat, H_2O und CO_2 . Das CO_2 wurde mithilfe eines Strippgases (N_2) entfernt. Nach Beendigung des Desorptionsvorgangs, wurde das Salz wiederum thermisch in Guanidiniumhydroxid und Cyanursäure gespalten. Das GdmOH wurde mit der Gasphase transportiert und die zurückgebildete Cyanursäure präzipitiert. Dabei wurden Ausbeuten von ~ 99 % erzielt. Es wurde also das komplexe Gleichgewichtssystem ausgenutzt, das zum einen das GdmOH durch die Destillation aus dem Gleichgewicht herausnahm und zum anderen das Löslichkeitsgleichgewicht der schwerlöslichen Cyanursäure, die in ein löslicheres Salz überführt wurde und dann wieder zurückgebildet wurde. Bei der Desorption wurden sowohl das Hydrogencarbonat als auch das Carbonat desorbiert.

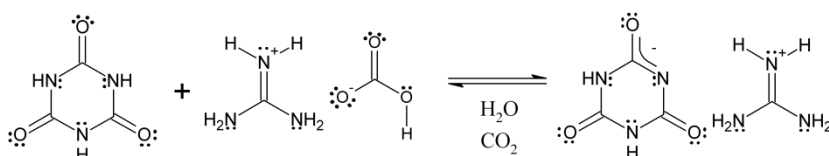
1. Schritt: Absorption



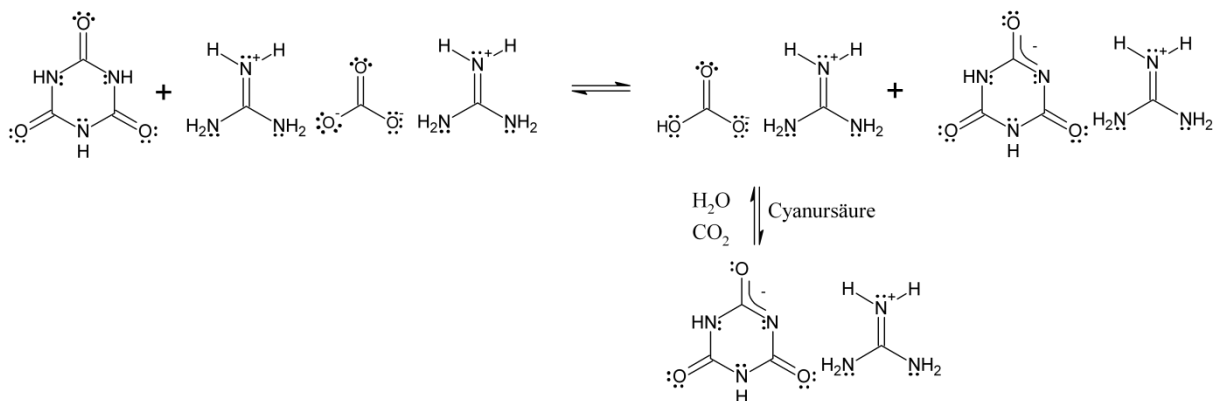
2. Schritt: Desorption



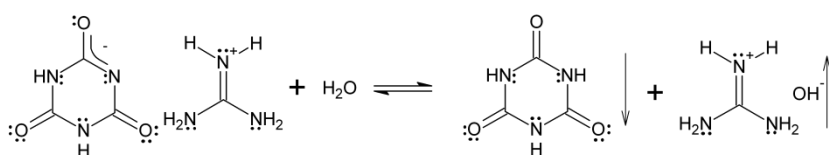
Desorption von Hydrogencarboant



Desorption von Carbonat



Regeneration


Abbildung 5-44: Schematische Darstellung der Desorption von GdmHCO_3 und Gdm_2CO_3 mittels Cyanursäure.

Bei der Desorption ist darauf zu achten, dass das CO_2 zuerst desorbiert wurde, damit dann die Rückbildung von Cyanursäure und GdmOH durchgeführt werden konnte. Ansonsten befinden sich GdmOH und CO_2 in der Gasphase und dies führt zur Bildung von **GdmHCO_3 im Gasraum und kristallisiert an kalten Stellen der Apparatur** (z.B. im Rückflusskühler oder Destillationsbrücke). Dies geschah mehrfach bei den kontinuierlichen Versuchen bei denen gleichzeitig desorbiert und regeneriert wurde. **Es konnten bei Destillationen von GdmOH -Lösungen, bei denen im Gegenstrom CO_2 zugeführt wurde, bestätigt werden, dass eine Gasphasenreaktion von GdmOH mit CO_2 stattfindet.**

5.3.10 Zwischenergebnis

Guanidin als Absorber ist zu reaktiv, als dass es für diese Anwendung benutzt werden könnte. Dennoch kann das protonierte Guanidin, das Guanidinium-Kation in Kombination mit dem OH^- -Anion als alternatives Waschmittel verwendet werden. Bei der Betrachtung der Guanidinium/ H_2O -Waschlösung stellt sich die Frage, wie das GdmOH wirklich vorliegt und reagiert. Guanidiniumsalze verhalten sich nicht wie „normale“ Salze. So orientieren sich die gelösten Moleküle an der Oberfläche, bilden Sandwichstrukturen und Cluster und sind „lösemittelflüchtig“. Wichtig ist lediglich die Betrachtung des GdmOH als Intermediat. Es ist für das wässrige System nicht von Bedeutung, ob das Guanidiniumhydroxid als „echtes“ Salz vorliegt oder eine Art Base darstellt wie ein Amin, welches das Lösungsmittel deprotoniert. Das Addukt wird in einer wässrigen Waschlösung immer ein Hydrogencarbonat sein, da sich der pH-Wert am Anfang von $\sim 10,4$ auf den Endwert $\sim 8,5$ einstellt. In diesem pH-Bereich bildet sich das Hauptaddukt Hydrogencarbonat. Durch verschiedene unabhängige Messverfahren, FT-ATR-IR-Messungen; pH-Wert; ^1H - und ^{13}C -NMR und Elementaranalyse konnte das präzipitierte Guanidiniumhydrogencarbonat nachgewiesen werden. Daraus kann geschlossen werden, dass ein Guanidiniumhydroxid-Intermediat vorliegen muss. Die aktive Absorberspezies GdmOH kann auf unterschiedliche Weise hergestellt werden. Die einfachste und kostengünstige Variante ist es, vom Guanidiniumchlorid auszugehen. Dabei wird die GdmCl-Lösung mit NaOH umgesetzt und destilliert. In der Vorlage befindet sich dann die GdmOH/ H_2O -Waschlösung. GdmOH reagiert mit CO_2 in einer 1:1 Reaktion zu einem Hydrogencarbonat und zeigt eine $10\text{ }^\circ\text{C}$ niedrigere Desorptionstemperatur im Vergleich zum Referenzwaschmittel MEA/ H_2O . Da das Guanidinium/ H_2O -System ein Hydroxid-Wäscher ist, wurde unter anderem KOH/ H_2O als ein zusätzliches Referenzwaschmittel betrachtet. Im Vergleich der Beladungsgrade aller drei Waschlösungen (MEA/ H_2O , KOH/ H_2O und GdmOH/ H_2O) ist in den ersten 15 min der KOH/ H_2O -Wäscher der effektivste, danach folgt der GdmOH/ H_2O - und als letztes der MEA/ H_2O -Wäscher. Anschließend verändern sich die Verhältnisse: der GdmOH/ H_2O -Wäscher ist der bessere Wäscher und danach der KOH/ H_2O -Wäscher. Nach ~ 45 min sind 100 % bei GdmOH/ H_2O aufgenommen, während es beim KOH/ H_2O -Waschmittel ~ 78 % und beim MEA/ H_2O -Wäscher ~ 42 % sind.

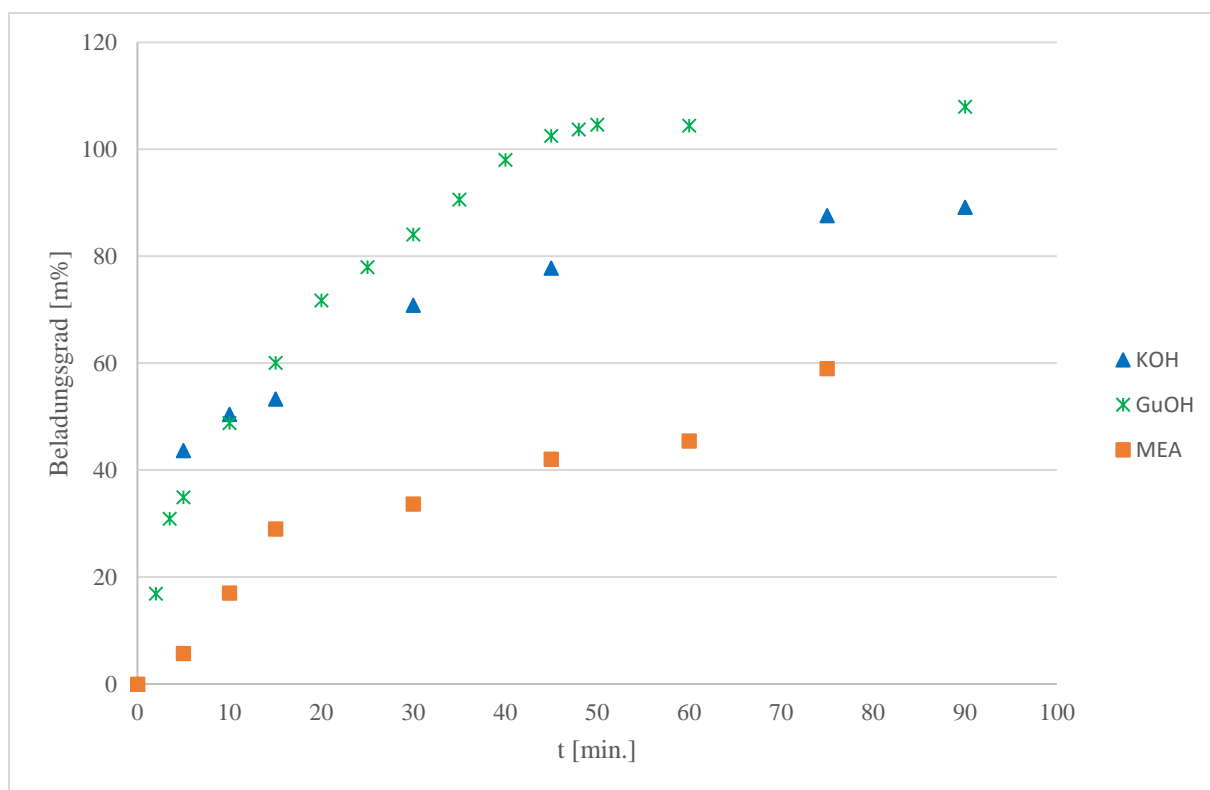


Abbildung 5-45: Beladungsgrad über die Aufnahmezeit von KOH/H₂O, GdmOH/H₂O und MEA/H₂O.

Der Vergleich der Gleichgewichtslagen zwischen MEA/MEACO/H₂O und GdmOH/GdmHCO₃/H₂O zeigt, dass das Gleichgewicht bei hohen Temperaturen stark auf der Seite von GdmOH/H₂O und CO₂ liegt. Dies spiegelt sich ebenfalls beim Vergleich der Umsätze wieder: MEA/H₂O weist in den Versuchen einen Umsatz von ~ 24 % und GdmOH/H₂O einen Umsatz von ~ 43 % auf.

Bei der Überprüfung der Rezyklierbarkeit des Guanidinsystems ist die Problematik der Desorption des CO₂ und das gleichzeitigen Verdampfung des GdmOH gegeben. Deswegen wurde eine Möglichkeit gesucht, mittels einer Säure die Desorption bei niedriger Temperatur durchzuführen. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Säure nicht verbraucht, sondern ebenfalls rezyklierbar ist. Cyanursäure hat sich als geeignete Säure herausgestellt. Es werden bei der Desorption die vielfachen Gleichgewichte ausgenutzt. Das besondere Verhalten des Guanidiniumhydroxids, die „Lösemittelflüchtigkeit“, wird bei einer solchen „kalten“ Desorption reduziert und bei der Regenerierung wieder ausgenutzt. Die schwerlösliche Cyanursäure bildet bei der Desorption mit dem GdmHCO₃ ein lösliches Gdm⁺-Cyanurat, wobei das CO₂ freigesetzt wird. Wenn diese Lösung wiederum erhitzt wird, wird das Gdm-Cyanurat in GdmOH und Cyanursäure gespalten und das GdmOH wird destillativ getrennt. Die abgekühlte Waschlösung kann dann wieder für die Absorption genutzt werden. Im Gesamten ist die GdmOH/H₂O-Waschlösung als Alternative in Betracht zu ziehen und sollte weiter

untersucht werden. Dabei ist bei der Desorptionseinheit eine Art saures Fließbett geeignet, um das CO_2 freizusetzen. Daraufhin muss das Fließbett erhitzt werden und das regenerierte GdmOH kann der Absorptionseinheit zugeführt werden.

Ein weiterer Aspekt alternativer CO_2 -Absorber ist deren Umweltverträglichkeit. Der Guanidin-Körper ist in vielen Naturstoffen enthalten und von Guanidin selbst ist bekannt, dass es durch Bodenbakterien abgebaut wird. Deswegen sind im Falle einer Kontamination der Umwelt durch einen Störfall einer solchen Absorptionsanlage keine Langzeitfolgen zu befürchten. Dies ist wiederum im Vergleich zu den aktuell verwendeten Absorbern ein großer umwelttechnischer Vorteil.

In dieser Arbeit konnte das GdmOH-Absorbat, Guanidiniumhydrogencarbonat, rein dargestellt werden. Da es in der Literatur zu dieser Verbindung nur kristallographische Daten existieren, wurden verschiedene Untersuchungen durchgeführt, um weitere Daten zu ermitteln. Die wichtigsten Daten sind dabei die Viskositäten, NMR- und IR-Messungen, sowie die Entropie, Standardbildungsenthalpie und die Freie Gibbs-Energie. Dies sind Daten, die bis zum jetzigen Zeitpunkt nicht von einer anderen Arbeitsgruppe veröffentlicht wurden.

Eine mögliche Erklärung für das ungewöhnliche Verhalten der GdmOH/ H_2O -Lösung kann die chaotrope Eigenschaft des Guanidinium-Ions sein. Die weniger effektive Solvation des Gdm^+ -Ions hat eine effektivere Bildung des Ionenpaars GdmOH zur Folge, welches geringer beweglich ist. Die Grenzleitfähigkeit der Anionen müssen ebenfalls berücksichtigt werden, da diese von OH^- um ein vielfaches größer ist als die von einem Hydrogencarbonat-Ion ($199 \text{ S}\cdot\text{cm}^2/\text{mol}$ zu $44,5 \text{ cm}^2/\text{mol}$ [12]). Deswegen sinkt die Leitfähigkeit bei steigendem Beladungsgrad.

5.4 Vergleich der wichtigsten Charakteristika der untersuchten Waschlösungen

5.4.1 Kinematische Viskosität

Bei der Betrachtung der kinematischen Viskositäten ist es gut zu erkennen, dass die Waschlösungen mit **MEA/H₂O**, **GdmOH/H₂O** und **DBU/Ethanol** sich sehr **ähnlich** verhalten. Mit steigender Kettenlänge der Alkohole steigt auch entsprechend die kinematische Viskosität. Cyclohexanol/DBU, obwohl es eine geringere Kohlenstoffzahl aufweist als Oktanol/DBU, weist die größte Viskosität auf, dies ist seiner Struktur geschuldet. Dieser Struktureinfluss ist aus dem Vergleich zwischen n-Hexanol/DBU und Cyclohexanol/DBU ersichtlich (n-Hexanol/DBU 6,220, Cyclohexanol/DBU 50,157). In Tabelle 5-30 ist der Einfluss der Kettenlänge und des gebundenen CO₂ auf die Viskosität gut zu sehen. Die Viskosität wird durch die chemische Aufnahme von CO₂ vergrößert.

Tabelle 5-30: Auflistung der kinematischen Viskositäten der untersuchten Waschlösungen.

Waschlösung	20 °C [$\frac{mm^2}{s}$]	40 °C [$\frac{mm^2}{s}$]	60 °C [$\frac{mm^2}{s}$]
H ₂ O/MEA	1,320	0,935	0,695
H ₂ O/MEACO	1,574	1,030	0,768
Ethanol/DBU	1,642	1,202	1,044
Ethanol/DBU/CO ₂	2,467	1,812	1,563
GdmOH/H ₂ O	1,296	0,881	-
GdmHCO ₃ /H ₂ O	1,722	1,463	-
Isopropanol/DBU	3,630	2,079	1,382
Isopropanol/DBU/CO ₂	4,669	2,758	1,920
Isobutanol/DBU	5,387	2,882	1,792
Isobutanol/DBU/CO ₂	8,484	4,833	3,023
n-Hexanol/DBU	6,220	3,908	2,458
n-Hexanol/DBU/CO ₂	10,696	6,032	3,782
Oktanol/DBU	11,503	7,797	3,604
Oktanol/DBU/CO ₂	13,811	7,291	4,149
Cyclohexanol/DBU	50,157/ 25 °C	22,245	9,495
Cyclohexanol/DBU/CO ₂	83,735/ 25 °C	34,482	13,828

5.4.2 Desorptionstemperatur/ Regeneration

Die Tabelle 5-31 listet in aufsteigender Folge die ermittelte Desorptionstemperatur. MEA/H₂O, Ethanol/DBU und GdmOH/H₂O haben die höchsten Desorptionstemperaturen, während für DBU/Oktanol, DBU/Cyclohexanol und DBU/Hexanol die geringsten Desorptionstemperaturen ermittelt wurden.

Tabelle 5-31: Desorptionstemperaturen der verschiedenen Waschlösungen.

Waschlösung	Temperatur [°C]
n-Hexanol/DBU	~ 72
Cyclohexanol/DBU	~ 73
n-Oktanol/DBU	~ 75
Isobutanol/DBU	~ 77
Isopropanol/DBU	~ 80
GdmOH/H ₂ O	~ 86
Ethanol/DBU	~ 87
MEA/H ₂ O	~ 96

Das bedeutet, aus Sicht der Regeneration, dass die für weitere Untersuchungen interessanten Waschlösungen DBU/n-Hexanol, DBU/Cyclohexanol und DBU/n-Oktanol sind.

5.4.3 Umsatz

Im Vergleich der Umsätze der Desorption über alle untersuchten Waschlösungen zeigt sich eindeutig in Tabelle 5-32, dass MEA/H₂O den geringsten Umsatz aufweist. GdmOH/H₂O, Isobutanol/DBU und Cyclohexanol/DBU zeigen die höchsten Umsätze, wobei Cyclohexanol/DBU eindeutig die beste Waschlösung bezogen auf die Desorption darstellt.

Tabelle 5-32: Liste der maximal erreichten Umsätze der Desorption (bei 140 °C).

Waschlösung	MEA/H ₂ O	Iso-propanol/DBU	n-Oktanol/DBU	Ethanol/DBU	n-Hexanol/DBU	GdmOH/H ₂ O	Iso-butanol/DBU	Cyclo-hexanol/DBU
U _(max.) [%]	23,6	24,7	24,9	28,4	32,8	43,3	52,2	74,7

Bei der Betrachtung der Absorptionsumsätze (Tabelle 5-33) die MEA-Waschlösung im mittleren Bereich zu finden ist. Hexanol/DBU, Cyclohexanol/DBU, GdmOH/H₂O und Isobutanol/DBU sind aufsteigend in dieser Reihenfolge bessere Waschlösungen.

Tabelle 5-33: Liste der maximal erreichten Umsätze in den ersten 500 s nach Beendigung der isothermen Phase (Absorption).

Waschlösung	n-Oktanol/DBU	Ethanol/DBU	Iso-propanol/DBU	MEA/H ₂ O	n-Hexanol/DBU	Cyclo-hexanol/DBU	GdmOH/H ₂ O	Iso-butanol/DBU
U _(max.) [%]	9,3	12,1	16,0	16,3	17,1	20	24	32,7

Aus Sicht der Umsatzbetrachtung der Desorption, sind die Waschlösungen wie GdmOH/H₂O, Isobutanol/DBU und Cyclohexanol/DBU für weitere Betrachtungen von großem Interesse.

Die gleichen Waschlösungen, nur in einer leicht veränderten Reihenfolge, sind aus Sicht der Umsatzbetrachtungen der Absorption, von großem Interesse. Die ungünstigeren Ergebnisse wurden mit den Wäschern Oktanol/DBU und Ethanol/DBU erzielt.

5.4.4 Gleichgewichtskonstante K

In Abbildung 5-47 sind alle ermittelten Gleichgewichtskonstanten der Desorption über die Temperatur jeder untersuchten Waschlösung und Abbildung 5-48 sind die Gleichgewichtskonstanten der Absorption dargestellt. Hervorzuheben sind die Waschlösungen Cyclohexanol/DBU, Isobutanol/DBU, GdmOH/DBU und n-Hexanol/DBU. Die beiden erstgenannten weisen einen starken Anstieg der Gleichgewichtskonstanten der Desorption zugunsten der Absorber und freigesetztem CO₂ auf. Die Gleichgewichtskonstanten der Desorption der Referenz-Waschlösung sind unter diesen Umständen, im Vergleich zu allen anderen Waschlösungen sehr gering.

Wie es zu erwarten war, ist es bei der Absorption der umgekehrte Fall. In Abbildung 5-48 wurde nicht die Gleichgewichtskonstante von der MEA/H₂O-Waschlösung dargestellt, damit eine genauere Betrachtung der verbleibenden untersuchten Waschlösungen durchgeführt werden konnte (für die Gleichgewichtskonstante von MEA/H₂O siehe Abbildung 5-7). Die Betrachtung der Gleichgewichtskonstanten der Absorption zeigt, dass die MEA/H₂O-Waschlösungen eindeutig die höchsten Gleichgewichtskonstanten aufweist, von den anderen untersuchten

Waschlösungen weisen die Waschlösungen basierend auf Ethanol/DBU, Isopropanol/DBU und n-Oktanol/DBU die nachfolgend besten Gleichgewichtskonstanten auf.

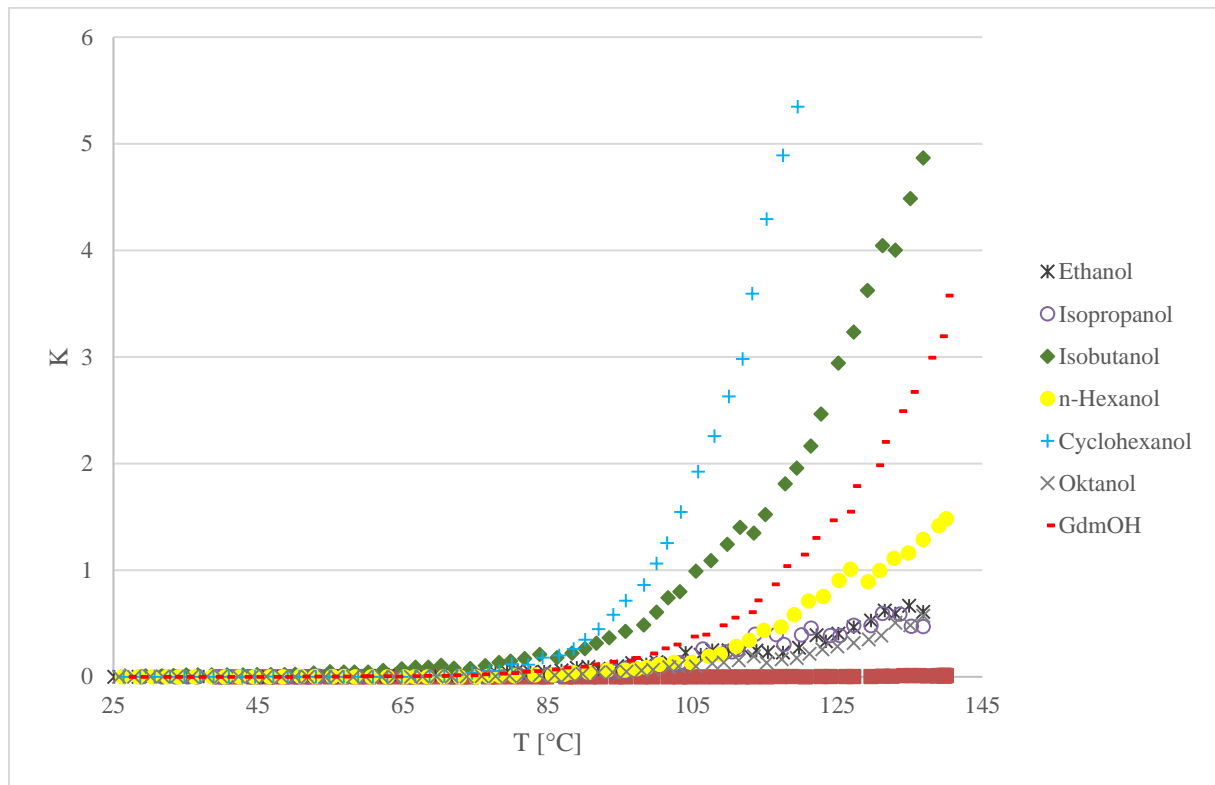


Abbildung 5-46: Vergleich der Gleichgewichtskonstanten der Desorption aller untersuchten Waschlösungen.

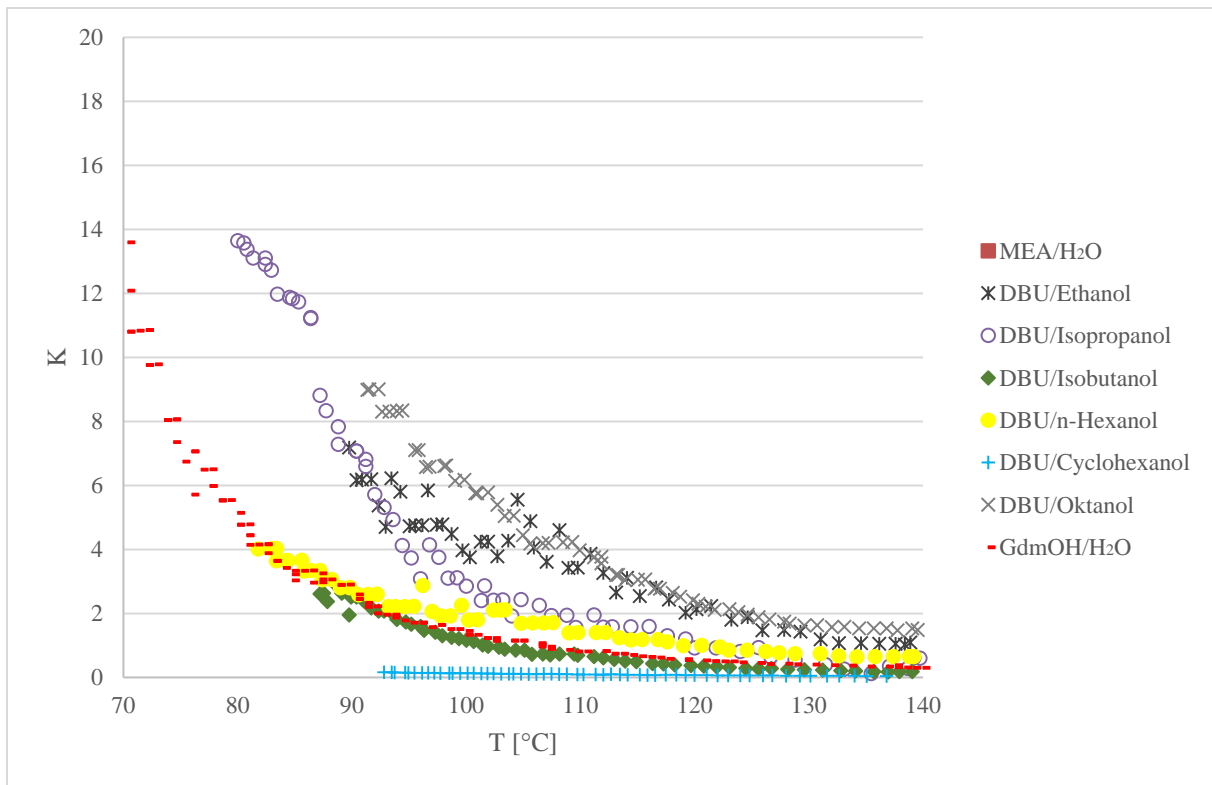


Abbildung 5-47: Vergleich der Gleichgewichtskonstanten der Absorption aller untersuchten Waschlösungen.

6 Schlussfolgerungen und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit alternative Waschmittel für Kohlendioxid auf der Basis der Amidine 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (**DBU**) und Guanidiniumhydroxid (**GdmOH**) hinsichtlich deren thermodynamische Eignung zu charakterisieren und mit dem Referenzwaschmittel MEA zu vergleichen, wurde vollumfänglich erfüllt. Dabei wurde ein bis dato unbekannter Synthesewege für Guanidiniumhydrogencarbonat (GdmHCO_3) entwickelt und der Stoff selbst als Reinstoff dargestellt und durch verschiedene analytische Methoden (Elementaranalyse, ATR-FTIR und NMR) charakterisiert sowie Stoffdaten (Standardbildungsenthalpie, Entropie und Freie Gibbs Energie), **die bis zum jetzigen Zeitpunkt in der Literatur nicht existieren**, wurden ermittelt.

In dieser Arbeit konnten zwei **alternative CO₂-Waschlösungen** entwickelt werden, welche energetische Vorteile gegenüber dem konventionellen CO₂-Absorptionsverfahren mit wässrigen MEA-Waschlösungen aufweisen. Dieser thermodynamische Vorteil konnte durch eine Kombination aus unterschiedlichen Untersuchungsmethoden nachgewiesen werden. Dabei wurden die Umsätze bezogen auf die Absorption und Desorption, die Desorptionstemperaturen und die Gleichgewichtskonstanten für die Beladung der untersuchten Waschlösungen verglichen. Dazu wurden mithilfe eines Mikrowellensystems das Verhalten der beladenen Waschlösungen untersucht und mit einer entsprechenden MEA/H₂O-Referenzwaschlösung verglichen.

DBU-Alkohol-Lösungen bilden mit CO₂ **thermisch instabile Monoalkylcarbonate**. Durch die geringe Wärmekapazität der Alkohole und die Instabilität der CO₂-Addukte ist eine geringere Wärmemenge im Desorptionsschritt notwendig. Die größere physikalische CO₂-Löslichkeit der Alkohole unterstützt die chemische Absorption und trägt positiv zur Effektivität des CO₂-Waschverfahrens bei.

GdmOH, gelöst in Wasser, benötigt bei der Desorption eine Pseudosäure als Hilfsmittel, dessen azide Wirkung ausgenutzt wird, um das beladene Waschmittel anzusäuern und so das CO₂ zu desorbieren. Der energetische Vorteil im Vergleich zum MEA- oder anderen konventionellen Verfahren liegt in der „kalten“ Desorption durch die Pseudosäure.

In Hinblick auf die Nachhaltigkeit sind die infrage kommenden Stoffe geringer umweltgefährlich sowie weniger korrosiv als die klassisch verwendeten Alkoholamine.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen auch, dass zur Bewertung von Waschlösungen eine noch detaillierte Untersuchung der beteiligten chemischen Reaktionen, aber auch der thermodynamischen und kinetischen Effekte, notwendig sind. Daher sollte in weiteren Arbeiten

ein Upscaling auf eine Miniplantanlage realisiert werden, um verfahrenstechnische Fragestellungen zu untersuchen und zu bewerten. Die Schwerpunkte dieser verfahrenstechnischen Fragestellungen sollen dabei auf der Energiebilanz im Vergleich mit bestehenden Absorptionsverfahren und der Machbarkeit der Integration in schon bestehenden Anlagen liegen.

Die **alkoholbasierten Waschlösungen eignen** sich im Besonderen für **wasserarme Gase**, wie Grubengas oder Biogas. Eine **sehr spezielle Anwendung** ist die Darstellung von **hochreinem CO₂**, da mit diesem Verfahren das im CO₂ befindliche Restwasser entfernt werden kann. Solch hochreines CO₂ findet **Anwendung** in der **Medizintechnik**.

Die Guanidiniumhydroxid-Waschlösung ist dagegen für jedes Verfahren analog zum MEA-Verfahren geeignet.

Die Prozesse können kontinuierlich sowie diskontinuierlich geführt werden. Um eine große Kontaktfläche zwischen der Waschlösung und dem Gasstrom zu realisieren, wird eine turbulente Vermischung bevorzugt. Dies bewirkt voraussichtlich verbesserte Absorptions- und Desorptionsraten. Bei einem kontinuierlichen Verfahren muss der Einfluss dieser Verwirbelung auf die Absorptions- und Desorptionsraten untersucht werden. Bei sehr großen Dimensionen wie die CO₂-Absorption aus Großkraftwerken, kann aufgrund der großen Kontaktfläche zwischen dem Gas und der Waschlösung ein Sprühabsorber eingesetzt werden. Die Miniplantanlage sollte unter möglichst realen Parametern, wie der Prozesstemperatur und Zusammensetzung des Gases geführt werden. Hauptaugenmerk sollten auf die Absorptions- und Desorptionsraten sein mit diesen Erkenntnissen kann dann bewertet werden, ob das alternative Absorbersystem, wie unter den Laboruntersuchungen ermittelt, in den technischen Prozess sinnvoll integriert werden kann.

7 Literaturverzeichnis

- [1] S. Schumacher
Die Umsetzung von Kohlendioxid zu Carbonyladdukten. Masterthesis; Steinfurt: Fachhochschule Münster, 2010.
- [2] A. Ohle
CO₂-Abtrennung aus Gasströmen durch Absorption in Poly(methyldiglykol)amin. Promotion; Dresden: Technische Universität Dresden, 2009.
- [3] K. Hartmann
Neue Technologien zur Reduzierung des CO₂-Gehaltes von Rauchgasen aus Kraftwerken und anderen CO₂-haltigen Gasströmen. Sitzungsberichte der Leibniz-Sozietät, pp. 111-114, 2004.
- [4] M. Beckmann und A. Hurtado
Kraftwerkstechnik. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2010.
- [5] P. T. Petrov
Chemisorptive CO₂-Gasreinigung in Blasenabsorber mit Waschflüssigkeitsgemischen. Bochum: Ruhr-Universität Bochum, 2006.
- [6] G. F. Versteeg, L. A. J. Van Dijck und W. P. M. van Swaaij
On the kinetics between CO₂ and alkanolamines both in aqueous and non-aqueous solutions. An overview. *Chemical Engineering Communications*, Vol. 144, pp. 113-158, 1996.
- [7] S. Rahmstorf, H.-J. Schellnhuber
Der Klimawandel. Diagnose, Prognose, Therapie. 4th ed., München : C.H. Beck oHG, 2007.
- [8] M. Fishedick, K. Görner, M. Thomeczek
CO₂: Abtrennung, Speicherung, Nutzung. Ganzheitliche Bewertung im Bereich von Energiewirtschaft und Industrie. Heidelberg: Springer Vieweg, 2015, pp. 257-261.
- [9] A. Schönbucher
Thermische Verfahrenstechnik. Grundlagen und Berechnungsmethoden für Ausrüstungen und Prozesse. Heidelberg: Springer Vieweg, 2002.
- [10] R. J. Notz
CO₂-Abtrennung aus Kraftwerksabgasen mittels Reaktivabsorption. Berlin: Logos-Verlag, 2009.

- [11] E. Schlünder, F. Thurner
Destillation, absorption, extraktion, Braunschweig. Wiesbaden: Vieweg, 1997.
- [12] P. Atkins
Physikalische Chemie. Dritte, korrigierte Auflage, Weinheim: Wiley-VCH, 2001.
- [13] J. Zappe
Phasengleichgewichtsberechnungen und Untersuchungen zum Stoffübergang an Einzeltropfen im System CO₂/H₂O. Heidelberg: Universität Heidelberg, 1997.
- [14] F. Wisotzky
Angewandte Grundwasserchemie, Hydrogeologie und hydrogeochemische Modellierung: Grundlagen, Anwendungen und Problemlösungen. Springer, 2011.
- [15] T. Loerting, C. Tautermann, R. T. Kroemer, I. Kohl, A. Hallbrucker, E. Mayer, K. R. Liedl
Zur Überraschenden kinetischen Stabilität von Kohlensäure (H₂CO₃). *Angewandte Chemie*, Bd. 112, pp. 919-922, 2000.
- [16] M. Richrath, T. Borren, D. S.-T. H. Bathen
Desorption durch Mikrowellen unter Vakuum. *Chemie Ingenieur Technik*, Bd. 75, Vol. 1-2, pp. 86-90, 2003.
- [17] C. O. Kappe
Kontrolliertes Erhitzen mit Mikrowellen in der modernen organischen Chemie. *Angew. Chem.*, Nr. 116, pp. 6408-6443, 2004.
- [18] H. Linn, M. Möller
Microwave heating. *Thermoprozess- und Abfalltechnik, Spezielle Verfahren und Komponenten*, 2003.
- [19] F. Klages
Lehrbuch der organischen Chemie Band ½: Stickstoff- und andere Nichtmetallverbindungen, metallorganische Verbindungen, cyclische Verbindungen u.a. Berlin: De Gryter, 1953.
- [20] M. Simond
Dissociation constants of Protonated Amines in Water at Temperatures from 293.15 K to 343.15 K. *Journal of Solution Chemistry*, Vol. 41, p. 130, 2012.
- [21] D. Heldebrant, P. Koech, M. Ang, C. Liang, J. E. Rainbolt, C. Yonker, P. Jessop
Reversible zwitterionic liquids, the reaction of alkanol guanidines, alkanol amidines, and diamines with CO₂.“ *Green Chem.*, Vol. 12, pp. 713-721, 2010.

[22] A. Gero

Studies on enol titration. II. Enol contents of some ketones and esters in the presence of methanol. *The Journal of Organic Chemistry*, Bd. 19, pp. 1960-1970, 1954.

[23] R. T. Yamada, X. Liu, U. Englert, H. Yamane, Dronskowski

Solid-State Structure of Free Base Guanidine. *Chemistry European Journal*, Vol. 15, p. 5651–5655, 2009.

[24] W. K. S. J. Angyal, Warburton

The basic strengths of methylated guanidines. *J. Chem. Soc.*, p. 2492–2494, 1951.

[25] A. Gobbi, G. Frenking

Y-Conjugated compounds: the equilibrium geometries and electronic structures of guanidine, guanidinium cation, urea, and 1,1-diaminoethylene. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 115, p. 2362–2372, 1993.

[26] R. Caminiti, A. Pieretti, L. Bencivenni, F. Ramondo, N. Sanna

Amidine N-C(N)-N Skeleton: Its Structure in Isolated and Hydrogen-Bonded Guanidines from ab Initio Calculations. *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 100, p. 10928–10935, 1996.

[27] K. B. Wiberg

Resonance interactions in acyclic systems. 2. Y-Conjugated anions and cations. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 112, p. 4177–4182, 1990.

[28] H. R. Horton, L. Moran, K. Scrimgeour, M. Perry, J. Rawn

Biochemie. München: Pearson Studium, 2008.

[29] K. Schwetlick

Organikum. 23. Hrsg., Weinheim: WILEY-VCH, 2009.

[30] J. Hunger, R. Neueder, R. Buchner, A. Apleblat

A Conductance Study of Guanidinium Chloride, Thiocyanate, Sulfate, and Carbonate in Dilute Aqueous Solutions: Ion-Association and Carbonate Hydrolysis Effects. *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 117, pp. 615-622, 2013.

[31] S. Heiles, R. J. Cooper, M. J. DiTucci, E. R. Williams

Hydration of guanidinium depends on its local environment. *The Royal Society of Chemistry*, Vol. 6, pp. 3420-3429, 2015.

[32] P. E. Mason, G. W. Neilson, S. R. Kline, C. E. Dempsey, J. W. Brady

Nanometer-Scale Ion Aggregates in Aqueous Electrolyte Solutions: Guanidinium Carbonate. *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 110, pp. 13477-1348, 2006.

- [33] P. E. Mason, G. W. Neilson, J. E. Enderby
The Structure of Aqueous Guanidinium Chloride Solutions. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 126, pp. 11462-1147, 2004.
- [34] E. Wernersson, J. Heyda, M. Vazdar, M. Lund, P. E. Mason, P. Jungwirth
Orientational Dependence of the Affinity of Guanidinium Ions to the Water Surface. *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 115, pp. 12521-12526, 2011.
- [35] F. Richter
Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie. Bd. 3, Berlin: Springer, 1942.
- [36] F. Richter, G. Ammerlahn, R. Ostertag
Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie. Bd. 12, Berlin: Springer, 1950.
- [37] M. de la Guardia
Hair straightening process and hair curling process and compositions therefor. Patent US4304244 A, 1981.
- [38] M. DenBeste, M. Akhtar
Hair straightening composition and system. Patent US4992267 A, 1991.
- [39] D. A. Baldwin, L. Denner, T. J. Egan, A. J. Markwell
Structure of Guanidinium Bicarbonate: A Model for the Bicarbonate Anion Binding Site of the Transferrins. *Acta Cryst.*, Vol. C42, pp. 1197-1199, 1986.
- [40] S. Doedt
Phasenseparation während der CO₂-Absorption durch Monoethanolamin und Diethanolamin in Glykolethern. Dissertation, Essen: Universität Duisburg-Essen, 2016.
- [41] W. Walter, H. Beyer
Lehrbuch der organischen Chemie. Leipzig: Hirzel, 1988.
- [42] D. R. Lide
CRC Handbook of Chemistry and Physics 89th Edition. Boca Raton, FL: CRC Press/Taylor and Francis, 2009.
- [43] H. Lohninger
VIAS Virtual Institute of Applied Science, 2011. [Online]. Available: http://www.vias.org/genchem/standard_enthalpies_table.html. [Zugriff am 09 11 2017].
- [44] Y. N. Matyushin, T. S. Kon'kova, K. Titova, V. Rosolovskíí, Y. Lebedev
Enthalpy of Formation of Guanidinium Nitrate, Perchlorate and Chloride. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR*, Nr. 34, pp. 713-716, 1985.

[45] F. Diederich

Eidgenössische Hochschule Zürich, [Online]. Available:
http://www.diederich.chem.ethz.ch/teach/pKa_Table.pdf. [Zugriff am 09 11 2017].

[46] B. P. Kremer, H. Bannwarth

Einführung in die Laborpraxis. Berlin, Heidelberg: Springer, 2014.

[47] M. Holz

Nuclear Magnetic Relaxation as a Selective Probe of Solute - Solvent and Solute – Solute Interactions in Milti-component Mixtures. *J. Mol. Liquids*, Vol. 67, pp. 175-191, 1995.

[48] M. Yizhak

The Guanidinium ion. *Journal of Chemical Thermodynamics*, Vol. 48, pp. 70-74, 2012.

[49] M. Müller

ChemPage.de, 2013. [Online]. Available: <http://www.chempage.de/Tab/thermo.htm>;
[Zugriff am 09 11 2017].

[50] H. J. Reich

University of Wisconsin, 2017. [Online]. Available:
<http://www.chem.wisc.edu/areas/organic/index-chem.htm>. [Zugriff am 09 11 2017].

[51] H. Shi, A. Naami, R. Idem, P. Tontiwachwuthikul

Catalytic and non-catalytic solvent regenerating during absorption-based CO₂ capture with single and blended reactive amine solvents. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Vol. 26, pp. 39-50, 2014.

[52] R. Idem, H. Shi, D. Gelowitz , P. Tontiwachwuthikul

Catalytic method and apparatus for separating a gas component from an incoming gas stream. Patent WO 12013821, 2011.

[53] F. Kass

pKa - pKb – Liste, [Online]. Available: www.kass-net.de/download/pKb_pKs.xls.
[Zugriff am 09 11 2017].

[54] Römpp Chemie Lexikon, [Online]. Available: www.thieme.de/de/thieme-chemistry/.

[Zugriff am 09 11 2017].

[55] D. J. Heldebrant, P. G. Jessop, C. A. Thomas, C. A. Eckart, C. L. Liotta

The Reaction of 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) with Carbon Dioxide.“ *The Journal of Organic Chemistry*, Vol. 70, pp. 5335-5338, 2005.

- [56] D. J. Heldebrant, P. Jessop, P. K. Koech, J. E. Rainbolt
Performance of single-component CO₂-binding organic liquids (CO₂BOLs) for post combustion CO₂ capture. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 171, pp. 794 - 800, 2011.
- [57] D. J. Heldebrant, P. G. Jessop, C. A. Thomas, C. A. Eckart, C. L. Liotta
The Reaction of 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) with Carbon Dioxide. *The Journal of Organic Chemistry*, Vol. 70, pp. 5335-5338, 2005.
- [58] D. Heldebrant, P. Jessop, P. Koech, J. Rainbolt, F. Zheng
CO₂-binding organic liquids, an integrated acid gas capture system. *Energy Procedia*, Vol. 4, pp. 216-223, 2011.

8 Anhang

8.1 Vergleich der Dichte (ρ)

Bei der Betrachtung der unterschiedlichen Dichten ergibt sich wie zu erwarten war, dass die GdmOH/H₂O und MEA/H₂O die größten Dichten aufweisen. Alle linearen Alkohole weisen eine Dichte zwischen $\sim 0,79$ - $\sim 0,84$. Die Dichte der Alkohol-CO₂-Addukte nimmt, wie zu erwarten war, zu, außer bei n-Hexano/DBU I zeigt sich eine Dichte-Erniedrigung aufweist.

Tabelle 8-1: Dichte der untersuchten Waschlösungen mitsamt der Standardabweichung.

Waschlösung	20°C [$\frac{g}{ml}$]	40°C [$\frac{g}{ml}$]	60°C [$\frac{g}{ml}$]
Isopropanol/DBU	0,785	0,771	0,756
Isopropanol/DBU/CO ₂	0,811	0,801	0,785
Ethanol/DBU	0,791	0,776	0,752
Ethanol/DBU/CO ₂	0,841	0,828	0,802
Isobutanol/DBU	0,803	0,786	0,774
Isobutanol/DBU/CO ₂	0,847	0,831	0,813
n-Hexanol/DBU	0,812	0,808	0,803
n-Hexanol/DBU/CO ₂	0,811	0,801	0,785
Oktanol/DBU	0,822	0,813	0,803
Oktanol/DBU/CO ₂	0,843	0,830	0,814
Cyclohexanol/DBU	0,949/ 25 °C	0,931	0,915
Cyclohexanol/DBU/CO ₂	0,955/ 25 °C	0,945	0,928
H ₂ O/MEA	1,002	0,998	0,986
H ₂ O/MEACO ₂	1,038	1,033	1,023
H ₂ O/GdmOH	1,022	1,012	-
H ₂ O/GdmHCO ₃	1,066	1,059	-

8.2 Vergleich der dynamischen Viskositäten (η)

Wie bei der kinematischen Viskosität haben **Ethanol/DBU**, **MEA/H₂O** und **GdmOH/H₂O** die geringste dynamische Viskosität und Cyclohexanol/DBU die höchste.

Tabelle 8-2: Liste der dynamischen Viskositäten der untersuchten Waschlösungen.

Waschlösung	20°C $\frac{mPa}{s}$	40°C $\frac{mPa}{s}$	60°C $\frac{mPa}{s}$
Ethanol/DBU	1,298	0,932	0,752
Ethanol/DBU/CO ₂	2,075	1,500	1,255
MEA/H ₂ O	1,322	0,933	0,686
MEACO ₂ /H ₂ O	1,634	1,065	0,786
GdmOH/H ₂ O	1,324	0,981	-
GdmHCO ₃ /H ₂ O	1,856	1,566	-
Isopropanol/DBU	2,945	1,664	1,084
Isopropanol/DBU/CO ₂	3,876	2,248	1,556
Isobutanol/DBU	4,326	2,267	1,388
Isobutanol/DBU/CO ₂	7,184	4,017	2,458
n-Hexanol/DBU	5,053	3,157	1,973
n-Hexanol/DBU/CO ₂	9,202	5,075	3,116
Oktanol/DBU	9,452	6,340	2,895
Oktanol/DBU/CO ₂	11,645	6,051	3,379
Cyclohexanol/DBU	47,905	21,011	8,815
Cyclohexanol/DBU/CO ₂	81,129	32,978	13,004

8.3 Chemikalienliste

CO₂, Westfalen AG (ISO 14175 C1-C), 99,7 %

Ethanolamine, ACROS ORGANICS, 99%

Salzsäure volumetric solution, Fisher Scientific

Methanol, Fisher Scientific, 99,8 %

DBU, ACROS ORGANICS, 98+%

Ethanol, Fisher Scientific, Absolute for HPLC

Isopropanol, Fisher Scientific, For HPLC

Isobutanol, Fisher Scientific, Extra Pure, 99%,

n-Hexanol, Merck KGaA

Cyclohexanol, Fisher Scientific, Extra Pure, >95%

KOH, Merck KGaA,

Guanidinchlorid, ACROS ORGANICS, 99,5 %, without anticaking agent

Guanidincarbonat, ACROS ORGANICS, 99+%

NaOH, Merck KGaA,

DMC, ACROS ORGANICS, 99%

DEC, ACROS ORGANICS, 99%

p-Toluensulfonsäure, Acros Organics, extra pure, 99%

8.4 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Schematische Darstellung der drei Kraftwerkskonzepte zur CO ₂ -Absorption.....	3
Abbildung 2-1: Allgemeine Reaktionsgleichung der Aminwäsche.	5
Abbildung 2-2: Reale Abhängigkeit des Partialdrucks in der Flüssigkeit zwischen dem Raoult'schen und Henry Gesetz.....	12
Abbildung 2-3: Darstellung des CO ₂ -Kohlensäure-Gleichgewichts.	13
Abbildung 2-4: Darstellung der Dissoziation von Kohlensäure in H ₂ O	13
Abbildung 2-5: Darstellung des Kohlensäure-Hydrogencarbonat-Carbonat-Gleichgewichts.	14
Abbildung 2-6: Stabilisierung von Kohlensäure durch H ₂ O.	15
Abbildung 2-7: Struktur von Acetamidin.	18
Abbildung 2-8: Darstellung von Acetamidin-hydrochlorid durch ein Pinnersalz.	18
Abbildung 2-9: Darstellung von DBU durch N-(3-Amino-propyl)-ε-caprolactam.	19
Abbildung 2-10: Konjugativer Effekt bei Acetamid.	19
Abbildung 2-11: Delokalisierung am Beispiel des Phthalimidanions.....	19
Abbildung 2-12: Delokalisierung bei Guanidin und Guanidinium.	20
Abbildung 2-13: Stabilisierung von Amidin-Kationen.....	20
Abbildung 2-14: Bildung eines β-Ketocarboxylats durch CO ₂ , DBU und Acetophenon.	21
Abbildung 2-15: Mögliche Reaktion von DBU und CO ₂	21
Abbildung 2-16: Reaktion von DBU/ H ₂ O und CO ₂	22
Abbildung 2-17: Ringöffnungsreaktion von DBU mit H ₂ O.	22
Abbildung 2-18: Mögliche Reaktion zwischen dem gebildeten Lactam und CO ₂	23
Abbildung 2-19: Protonierung der Aminogruppe im Lactam.	23
Abbildung 2-20: Stabilisierung eines DBUH ⁺ -Alkoholats.	24
Abbildung 2-21: Y-Atomizität bei Guanidin.	25
Abbildung 2-22: Darstellung von Guanidin durch Cyanamid.	25
Abbildung 2-23: Darstellung von Guanidin aus Dicyandiamid und Ammoniumnitrat.	25
Abbildung 2-24: Darstellung von Nitroguanidin.....	26
Abbildung 2-25: Struktur von L(+)-Arginin.	26
Abbildung 2-26: Bildung von Gdm ⁺ -hydrogencarbonat.	26
Abbildung 2-27: Umwandlung von Guanidiniumhydrogencarbonat zu Guanidiniumcarbonat.....	26
Abbildung 2-28: Mögliche Reaktion von Guanidin mit CO ₂	27
Abbildung 4-1: Umwandlung von Gdm ₂ CO ₃ in GdmOH.	34
Abbildung 4-2: Umwandlung von GdmHCO ₃ zu Gdm ₂ CO ₃	35
Abbildung 4-3: Mögliche Reaktionen von GdmOH mit CO ₂	36
Abbildung 4-4: Prinzipieller Versuchsaufbau für die CO ₂ -Absorption.....	37
Abbildung 4-5: Laminare Strömung zwischen zwei Platten.	39
Abbildung 4-6: Schematischer Versuchsaufbau für die Desorption des Druckgefäßes (links) und Bild eines Druckgefäßes mit angeschlossenem Drucksensor (rechts).	42
Abbildung 4-7: Temperatur- und Druckverläufe von H ₂ O bei 140 °C.....	43
Abbildung 4-8: Bestimmung der Desorptionstemperatur der MEACO/H ₂ O-Waschlösung.	44
Abbildung 5-1: Potentiometrischer und konduktometrischer Verlauf der CO ₂ -absorption von einer MEA-Waschlösung.	48
Abbildung 5-2: Beladungsgrad mit CO ₂ über die Aufnahmezeit einer MEA-Waschlösung.	49
Abbildung 5-3: UV-Vis-Messungen verschiedener Stoffe.	50
Abbildung 5-4: Druckverlauf von der beladenen und unbeladenen Referenzwaschlösung.	52
Abbildung 5-5: P-T-Verlauf der korrigierten MEACO/ MEA+H ₂ O-Waschlösung.....	53
Abbildung 5-6: Die Gleichgewichtskonstante der Desorption von MEACO → MEA + CO ₂ in Abhängigkeit von T.	54
Abbildung 5-7: Die Gleichgewichtskonstante der Absorption von MEACO → MEA + CO ₂ in Abhängigkeit von T.	55
Abbildung 5-8: Vergleich der ATR-FT-IR-Messungen von MEA und MEACO.	56
Abbildung 5-9: Potentiometrische und konduktometrische Titration von DBUHCl.	58
Abbildung 5-10: UV-Vis-Messung der zeitlichen Hydrolyse von DBU (100 μl in 3,5 ml H ₂ O) und der Blindmessung (Nr. 1).	59
Abbildung 5-11: Vergleich der UV-Vis-Absorption von einer unbeladenen/beladenen DBU/Ethanol-Lösung (...	61
Abbildung 5-12: Kinematische Viskositäten der untersuchten Lösungen.	62

Abbildung 5-13: Vergrößerte Darstellung der kinematischen Viskositäten.	63
Abbildung 5-14: Viskositätsveränderung bezogen auf das Verhältnis von beladene Viskosität/unbeladene Viskosität.	64
Abbildung 5-15: Dynamische Viskositäten der untersuchten Lösungen.	66
Abbildung 5-16: Vergrößerte Darstellung: der dynamischen Viskositäten.	67
Abbildung 5-17 Korrigierte Druckverläufe der Absorption (Temperatur: 140 °C – 40 °C).	69
Abbildung 5-18 Korrigierter Druckverlauf der Desorption (Temperatur: 40 °C – 140 °C).	71
Abbildung 5-19: P-T-Diagramme der einzelnen Waschlösungen im Vergleich.	72
Abbildung 5-20: Die Auftragung der Gleichgewichtskonstante der Desorption von den beladenen Waschlösungen → unbeladene Waschlösungen + CO ₂ in Abhängigkeit von T.	75
Abbildung 5-21: Die Gleichgewichtskonstante der Desorption im Bereich 0 < K < 1.	76
Abbildung 5-22: Die Auftragung der Gleichgewichtskonstante der Absorption von den beladenen Waschlösungen → unbeladene Waschlösungen + CO ₂ in Abhängigkeit von T.	77
Abbildung 5-23: Die Gleichgewichtskonstante der Absorption im Bereich 0 < K < 20.	77
Abbildung 5-24: Isobutylat/Monoisobutylcarbonat und Cyclohexanolat/Monocyclohexylcarbonat	81
Abbildung 5-25: Zusammenfassung der 10 Zyklen einer DBU/Cyclohexanol-Waschlösung.	81
Abbildung 5-26: Konduktometrischer und potentiometrischer Verlauf bei CO ₂ -Absorption einer GdmOH-Lösung.	82
Abbildung 5-27: Potentiometrischer und konduktometrischer Verlauf der CO ₂ -Aufnahme einer KOH-Lösung. ..	83
Abbildung 5-28: UV-Vis-Vergleich von GdmOH-, Gdm ₂ CO ₃ - und GdmHCO ₃ -H ₂ O-Lösungen.	84
Abbildung 5-29: Kinematische Viskosität von einer 10 m%-igen GdmOH-H ₂ O-Waschlösung.	86
Abbildung 5-30: Kinematische Viskosität von einer 10 m%-igen GdmOH-H ₂ O-Waschlösung.	86
Abbildung 5-31: Dichte über den Beladungsgrad der GdmOH/H ₂ O-Waschlösung bei 20°C und 40°C.	88
Abbildung 5-32: Dynamische Viskosität von einer 10 m %-igen GdmOH-H ₂ O-Waschlösung.	89
Abbildung 5-33: Vergleich der Dampfdrücke zwischen H ₂ O, GdmHCO ₃ /H ₂ O, Gdm ₂ CO ₃ /H ₂ O, GdmOH/H ₂ O, MEA/H ₂ O und MEACO/H ₂ O.	92
Abbildung 5-34: Vergleich der Druckverläufe der beladenen MEA/H ₂ O- und GdmOH/H ₂ O-Waschlösung.	94
Abbildung 5-35: Die Gleichgewichtskonstante der Desorption von GdmHCO ₃ /H ₂ O und MEACO/H ₂ O über die Temperatur.	97
Abbildung 5-36: Die Gleichgewichtskonstanten der Absorption von GdmOH/H ₂ O und MEA/H ₂ O über die Temperatur.	97
Abbildung 5-37: Beladungsgrad über die Aufnahmezeit der CO ₂ -Absorption von KOH/H ₂ O und GdmOH/H ₂ O. ..	98
Abbildung 5-38: pH-Werte über der Aufnahmezeit der CO ₂ -Absorption von KOH/H ₂ O und GdmOH/H ₂ O.	99
Abbildung 5-39: Konduktometrischer Verlauf über die Aufnahmezeit der CO ₂ -Absorption von KOH/H ₂ O und GdmOH/H ₂ O.	99
Abbildung 5-40: FT-IR-ATR-Messung von Guanidiumcarbonat und Guanidiniumhydrogencarbonat.	103
Abbildung 5-41: ¹³ C-NMR von GdmHCO ₃ und Gdm ₂ CO ₃	104
Abbildung 5-42: Umwandlung von Guanidiniumhydrogencarbonat in Guanidiniumcarbonat.	106
Abbildung 5-43: Cyanursäure, Imidazol-HCl, Methylimidazol-HCl, Tris-HCl, Triethanolamin-HCl und Borsäure.	106
Abbildung 5-44: Vergleich der Messungen von der Desorption einer Gdm ₂ CO ₃ -Lösung mit Säurezusatz.	107
Abbildung 5-45: Schematische Darstellung der Desorption von GdmHCO ₃ und Gdm ₂ CO ₃ mittels Cyanursäure.	109
Abbildung 5-46: Beladungsgrad über die Aufnahmezeit von KOH/H ₂ O, GdmOH/H ₂ O und MEA/H ₂ O.	111
Abbildung 5-47: Vergleich der Gleichgewichtskonstanten der Desorption aller untersuchten Waschlösungen.	117
Abbildung 5-48: Vergleich der Gleichgewichtskonstanten der Absorption aller untersuchten Waschlösungen.	117

8.5 Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: Liste der gängigen Waschverfahren für CO ₂ .	6
Tabelle 2-2: Kohlensäuregleichgewicht und die sich jeweilig überwiegend bildende Spezies.	14
Tabelle 4-1: Auflistung der spezifischen Wärmekapazitäten der Lösungsmittel.	33
Tabelle 5-1: Auflistung der Absorptionsmaxima verschiedener Verbindungen.	50
Tabelle 5-2: Kinematische Viskositäten der unbeladenen/beladenen Referenzwaschlösungen.	51
Tabelle 5-3: Dichte der unbeladenen/beladenen Referenzwaschlösung.	51
Tabelle 5-4: Dynamische Viskositäten der unbeladenen/beladenen Referenzwaschlösung.	51
Tabelle 5-5: Die chemische Verschiebung im ¹ H- und ¹³ C-NMR von MEA.	55
Tabelle 5-6: Die chemische Verschiebung im ¹ H- und ¹³ C-NMR von MEACO.	56
Tabelle 5-7: CO ₂ -Löslichkeit der verwendeten reinen Alkohole.	60
Tabelle 5-8: Auflistung der kinematischen Viskositäten der untersuchten Waschlösungen.	63
Tabelle 5-9: Dichte der untersuchten Waschlösungen mitsamt der Standardabweichung.	65
Tabelle 5-10: Liste der dynamischen Viskositäten der untersuchten Waschlösungen.	67
Tabelle 5-11: Desorptionstemperaturen der verschiedenen Waschlösungen.	73
Tabelle 5-12: Liste der maximal erreichten Umsätze der Desorption.	73
Tabelle 5-13: Liste der maximal erreichten Umsätze in den ersten 500 s nach Beendigung der isothermen Phase (Absorption).	74
Tabelle 5-14: Auflistung der verschiedenen bestimmten Parameter.	79
Tabelle 5-15: Vergleich der Anfangs- und Endleitfähigkeiten von GdmOH- und KOH-H ₂ O-Lösungen.	83
Tabelle 5-16: Auflistung der Standardabweichung der kinematischen Viskosität der untersuchten GdmOH-/GdmHCO ₃ -Lösungen.	87
Tabelle 5-17: Liste der kinematischen Viskositäten der untersuchten Waschlösungen.	90
Tabelle 5-18: Liste der Dichten der untersuchten Waschlösungen.	90
Tabelle 5-19: Liste der dynamischen Viskositäten der untersuchten Waschlösungen.	90
Tabelle 5-20: Extrapolierte Desorptionstemperaturen von MEA und GdmHCO ₃ .	94
Tabelle 5-21: Vergleich der maximalen Umsätze der Desorption von MEACO/H ₂ O und GdmHCO ₃ /H ₂ O.	95
Tabelle 5-22: Vergleich der maximalen Umsätze der Absorption von MEA/H ₂ O und GdmOH/H ₂ O.	95
Tabelle 5-23: Vergleich der Neutralisationsenergien von Hydroxid-, Carbonat- und Hydrogencarbonat-Ionen.	101
Tabelle 5-24: Standardbildungsenthalpien aus der Literatur, sowie berechnet aus Messdaten bei 298 K.	102
Tabelle 5-25: Berechnete Standardentropie und Freie Gibbs-Energie jeweils bei 298 K.	102
Tabelle 5-26: ¹³ C-NMR-Messungen von einigen Guanidiniumsalzen.	104
Tabelle 5-27: ¹ H-NMR-Messungen von einigen Guanidiniumsalzen.	104
Tabelle 5-28: ¹ H-NMR-Shift von drei ähnlichen Molekülgruppen.	105
Tabelle 5-29: Auflistung der pK-Werte der untersuchten Säuren [20, 53, 54].	106
Tabelle 5-30: Auflistung der kinematischen Viskositäten der untersuchten Waschlösungen.	113
Tabelle 5-31: Desorptionstemperaturen der verschiedenen Waschlösungen.	114
Tabelle 5-32: Liste der maximal erreichten Umsätze der Desorption (bei 140 °C).	114
Tabelle 5-33: Liste der maximal erreichten Umsätze in den ersten 500 s nach Beendigung der isothermen Phase (Absorption).	115
Tabelle 8-1: Dichte der untersuchten Waschlösungen mitsamt der Standardabweichung.	124
Tabelle 8-2: Liste der dynamischen Viskositäten der untersuchten Waschlösungen.	125